

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329714

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642 10/00	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-118600

(22)出願日 平成5年(1993)5月20日

(71)出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 石原 伸英  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内

(72)発明者 高倉 豊  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内

(72)発明者 三浦 隆志  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 アルミニウムオキシ化合物及びそれを含有する重合用触媒

(57)【要約】

【目的】 遷移金属化合物と助触媒としてのアルミニウム  
オキシ化合物とを含有する触媒系を改良し、高活性の生  
産性を有し、高分子量、高立体規則性を有するポリオレ  
フィンを製造しうる触媒系を得ること

【構成】 一般式 (I)

【化1】



〔ここでRは炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～  
12の酸素含有炭化水素基、ハロゲン原子又は-X<sup>1</sup>R<sup>1</sup>  
1 (X<sup>1</sup>は15族又は16族元素であり、R<sup>1</sup>はX<sup>1</sup>に  
結合する電子吸引性基又は電子吸引性基を含有する基で  
ある。)を示し、重合度nは1以上の整数を示す。Rが  
複数のとき、各Rは同一であっても、また異なってい  
てもよい。ただし、Rの少なくとも10%は-X<sup>1</sup>R<sup>1</sup>で  
ある。〕で示される構造を有するアルミニウムオキシ化  
合物。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 (I)

【化1】



〔ここでRは炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の酸素含有炭化水素基、ハロゲン原子又は $\text{-X}^1\text{R}^1$  ( $\text{X}^1$ は15族又は16族元素であり、 $\text{R}^1$ は $\text{X}^1$ に結合する電子吸引性基又は電子吸引性基を含有する基である。)を示し、重合度nは1以上の整数を示す。Rが複数のとき、各Rは同一であっても、また異なってもよい。ただし、Rの少なくとも10%は $\text{-X}^1\text{R}^1$ である。〕で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物。

【請求項2】(A) 遷移金属化合物及び(B) 請求項1記載のアルミニウムオキシ化合物からなる重合用触媒。

【請求項3】請求項2記載の(A)成分及び(B)成分、並びに(C)有機アルミニウム化合物からなる重合用触媒。

【請求項4】請求項2又は3に記載の重合用触媒の存在下、オレフィンを重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な化合物、該化合物を一成分とする重合用触媒及び該触媒を用いたポリオレフィンの製造方法に関する。さらに詳しくは、新規で有用なアルミニウムオキシ化合物、それを使用した特にオレフィンの重合に有用な高活性触媒及びその触媒を使用して高活性で、高分子量、高立体規則性のポリオレフィンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】遷移金属化合物に助触媒としてのアルミニウムオキシ化合物例えばメチルアルミノキサンを添加した触媒系は既にアイソタクチック、シンジオタクチックポリプロピレンあるいはポリエチレンの製造用触媒に利用され得ることは知られている。しかし、遷移金属化合物と従来のアルミニウムオキシ化合物を含有する触媒系では重合活性、立体規則性の点では優れた面を有していたが、工業的生産用に使しようとした場合、その生産性(活性)、得られたポリマーの分子量、立体規則性は必ずしも満足のいくものではなかった。しかも、高価で製造が困難なアルミニウムオキシ化合物を比較的多量に用いる必要があること、重合活性を示すアルミニウムオキシ化合物は重合度が7～50程度のものではなければならない、その範囲が制限されていた。このため遷移金属化合物とアルミニウムオキシ化合物を含有する触媒系の長所を生かしつつ、工業的に利用できる改良された触媒系の出現が望まれてきた。

【0003】

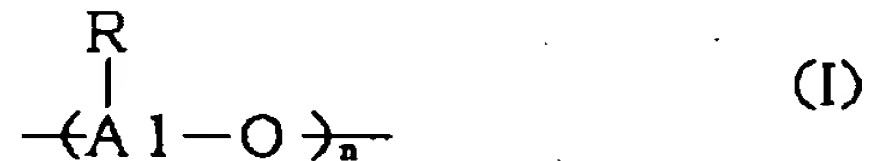
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は遷移金属化合物と助触媒としてのアルミニウムオキシ化合物とを含有する触媒系を改良し、高活性の生産性を有し、高分子量、高立体規則性を有するポリマー、特にポリオレフィンを製造しうる触媒系を得ることを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究をした結果、特殊な基を導入したアルミニウムオキシ化合物を得ることに成功し、またこの化合物を助触媒(活性点安定化剤)として遷移金属化合物に添加し、或いはさらに有機アルミニウムをも含有せしめたものを触媒系としてオレフィン重合用にご利用することにより、重合の飛躍的高活性化、ポリマーの高分子量化、高立体規則性付与にも成功し、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は第1に、一般式 (I)

【0005】

【化2】



【0006】〔ここでRは炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の酸素含有炭化水素基、ハロゲン原子又は $\text{-X}^1\text{R}^1$  ( $\text{X}^1$ は15族又は16族元素であり、 $\text{R}^1$ は $\text{X}^1$ に結合する電子吸引性基又は電子吸引性基を含有する基である。)を示し、重合度nは1以上の整数を示す。Rが複数のとき、各Rは同一であっても、また異なってもよい。ただし、Rの少なくとも10%は $\text{-X}^1\text{R}^1$ である。〕で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物にあり、第2に、(A) 遷移金属化合物と(B) 上記アルミニウムオキシ化合物からなる重合用触媒にあり、第3に、上記(A)成分及び(B)に更に(C)有機アルミニウム化合物を添加した重合用触媒にあり、第4に、これら第2又は第3に掲げた重合用触媒を使用してポリオレフィンを製造する方法にある。以下、本発明の内容を詳細に説明する。

【0007】本発明にかかるアルミニウムオキシ化合物は、上記一般式 (I) で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物である。本願発明にかかる前記一般式 (I) で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物のRは、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の酸素含有炭化水素基、ハロゲン原子又は $\text{-X}^1\text{R}^1$  ( $\text{X}^1$ は15族又は16族元素であり、 $\text{R}^1$ は $\text{X}^1$ に結合する電子吸引性基又は電子吸引性基を含有する基である。)を示し、Rが複数のとき、各Rは同一であっても、また異なってもよい。炭素数1～12の炭化水素基としてはアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、

(3)

デシル基、シクロヘキシル基などが例示でき、なかでもメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基が好ましい。他の炭化水素基としては、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基などがある。炭素数1～12の酸素含有炭化水素基としてはアルコキシ基、アリールオキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基などがある。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素などがある。

【0008】 $-X^I R^I$ における $X^I$ は15又は16族元素から選ばれる少なくとも1種類の元素であり、15族では特に窒素、リンが好ましく、また16族では特に酸素、硫黄が好ましい。

【0009】また、 $R^I$ はハメットの置換基定数 $\sigma$ が正のものであることが要求され、具体的には電子吸引性基又は電子吸引性基を含有する基から少なくとも一つ選ばれる。ここに電子吸引性基としてはハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、シアノ基、カルボニル基、アルデヒド基などが例示される。また、電子吸引性基を含有する基としてはトリハロアルキル基、トリハロアリール基、ジハロアリール基、モノハロアリール基、ペンタキス(トリハロ)アリール基、エステル基などが例示される。従来使用されてきたアルミニウムオキシ化合物は一般式(I)

【0010】

【化3】



【0011】〔ここで $R^0$ は炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の酸素含有炭化水素基又はハロゲン原子を示し、重合度 $m$ は3以上の整数を示す。ただし、各 $R^0$ は同一であることも、また異なっていることもある。〕で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物であるが、本発明にかかるアルミニウムオキシ化合物はこの一般式(II)において $m$ が1又は2の場合も含め、基 $R^0$ の少なくとも10%が $-X^I R^I$ なる基で置換された形を有するものである。なお、この場合に、未置換のアルミニウムオキシ化合物が存在していてもよい。

【0012】上記一般式(I)で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物の製造方法としては、例えば上記一般式(II)で示される構造を有する、 $m$ が各種(ただし、 $50 > m \geq 1$ )のアルミニウムオキシ化合物をハロゲン化フェノールで処理する方法がある。この具体的処理方法としては、溶媒中に溶解もしくは懸濁した状態である前記アルミニウムオキシ化合物を溶液状態のハロゲン化フェノールで接触処理するような方法がとられる。ここに使用される処理剤としては、ペンタクロロフェノール、ペンタフルオロフェノール、3,5-ジフ

ルオロフェノール、3,5-ジクロロフェノールなどが例示される。

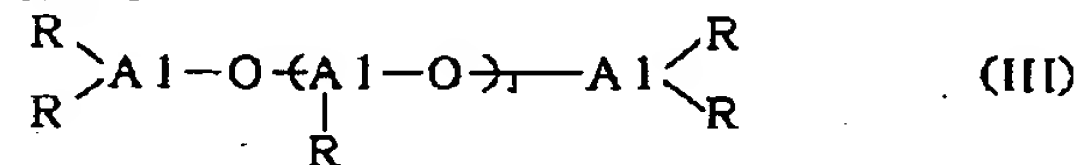
【0013】上記一般式(I)で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物の $-X^I R^I$ なる基の含有量は、その製造方法にかかわらず、 $R$ の少なくとも10%である必要があり、30%以上であることがより好ましい。この含有量が10%未満であれば、例えば重合用触媒の一成分として遷移金属化合物に添加しても、本発明の目的に沿った効果が得られない。

【0014】一方、本願発明にかかる前記一般式(I)で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物は、 $n$ が少なくとも1あれば目的を達成し、特に制限されるものではないが、通常1～50が好ましいが、より好ましくは1～40である。この点、従来の前記一般式(I)で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物では、 $m \geq 3$ 、特に $20 \leq m \leq 7$ 程度でなければ、それ相応の効果が出なかったことと大きく相違する。このように $n$ の値が低くても効果があるということは、一般式(I)で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物の製造を一層容易にするものであり、例えば上記のごとく一般式(II)で示される構造を有するもののうち、低重合度のアルミニウムオキシ化合物から製造する場合には、低重合度の原料の入手の容易性の点で有利である。

【0015】一般式(I)及び(II)で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物としては、それぞれ鎖状及び環状アルミノキサンを挙げることができ、前者は一般式(III)及び(IV)、後者は一般式(V)及び(VI)で表される。しかし、鎖状アルミノキサンと環状アルミノキサンとの間には遷移金属化合物又はさらに有機金属化合物と組み合わせた場合の触媒としての効果とか、(I)で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物を(II)で示される構造を有するアルミニウムオキシ化合物から製造する場合の生産効率には殆ど差がないので、本願発明においては鎖状、環状を区別することなくアルミニウムオキシ化合物として説明する。

【0016】

【化4】

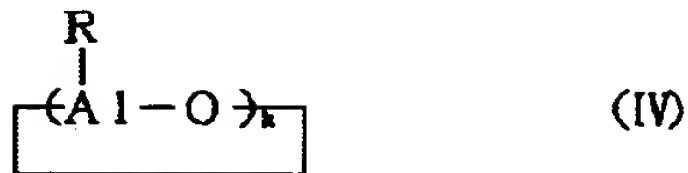


【0017】〔ここで $R$ は炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の酸素含有炭化水素基、ハロゲン原子又は $-X^I R^I$ ( $X^I$ は15族又は16族元素であり、 $R^I$ は $X^I$ に結合する電子吸引性基又は電子吸引性基を含有する基である。)を示し、 $j$ は0以上の整数を示す。 $j$ が1以上のとき、各 $R$ は同一であっても、また異なっているてもよい。ただし、 $R$ の少なくとも10%は $-X^I R^I$ である。〕

【0018】

(4)

【化5】

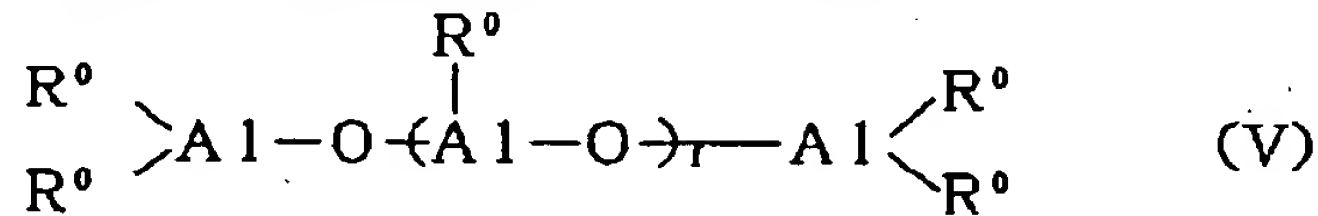


【0019】〔ここでRは炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の酸素含有炭化水素基、ハロゲン原子又-X<sup>1</sup> R<sup>1</sup> (X<sup>1</sup> は15族又は16族元素であり、

R<sup>1</sup> はX<sup>1</sup> に結合する電子吸引性基又は電子吸引性基を含有する基である。)を示し、kは1以上の整数を示す。Rが複数のとき、各Rは同一であっても、また異なってもよい。ただしRの少なくとも10%は-X<sup>1</sup> R<sup>1</sup> である。]

【0020】

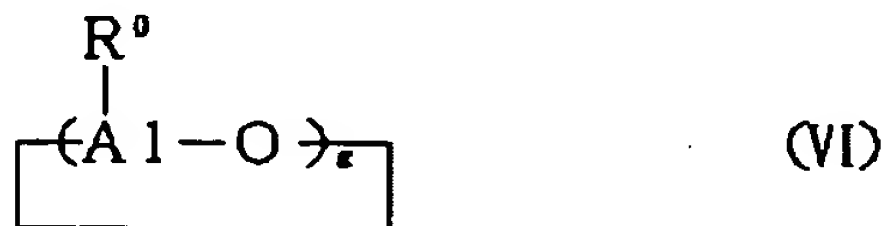
【化6】



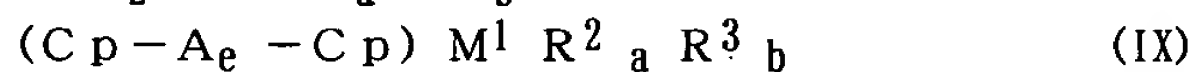
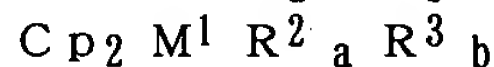
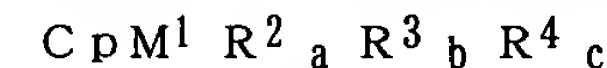
【0021】〔ここでR<sup>0</sup> は炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の酸素含有炭化水素基又はハロゲン原子を示し、fは2以上の整数を示す。ただしR<sup>0</sup> は同一であるときも、また異なるときもある。]

【0022】

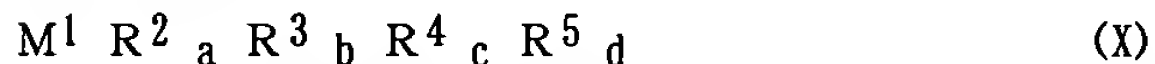
【化7】



【0023】〔ここでR<sup>0</sup> は炭素数1～12の炭化水素



又は一般式



で示される化合物やその誘導体が好適である。前記一般式(VII)～(X)において、M<sup>1</sup> はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウム、クロムなどの遷移金属を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> はそれぞれ独立にσ結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、σ結合性の配位子としては、具体的には水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基など、またキレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基など、またルイス塩基としてはエーテル類、ニトリル類等が例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。a、b、c及びdはそれぞれ独立に0～4の整数、eは0～6の整数を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> はその2以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記Cpが置換基を有する

基、炭素数1～12の酸素含有炭化水素基又はハロゲン原子を示し、gは3以上の整数を示す。ただしR<sup>0</sup> は同一であるときも、また異なるときもある。]

【0024】本願発明において提案される第1の重合用触媒は、遷移金属化合物と前記新規なアルミニウムオキシ化合物とを含有するものである。この遷移金属化合物としては特に制限されるものではないが、周期律表第4～10族の元素及びランタノイド系列の元素が含まれる化合物が特に好ましい。また、これら元素を含むメタロセンも効果的に使用される。この遷移金属化合物としては種々のものが挙げられるが、一般式

(VII)

(VIII)

(IX)

場合には、該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。式(VIII)及び(IX)において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。

【0025】上記(VII)～(IX)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基；テトラメチルシクロペンタジエニル基；1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、上記(VII)～

(X)式におけるR<sup>2</sup>～R<sup>5</sup> の具体例としては、上記水素原子、酸素原子の他、例えばハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニル



(5)

オキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル；ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリブチルアミン；N, N-ジメチルアニリン；ピリジン；2, 2'-ビピリジン；フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類等が挙げられる。さらにその他、エチレン；ブタジエン；1-ペンテン；イソプレン；ペンタジエン；1-ヘキセン及びこれらの誘導体等の鎖状不飽和炭化水素、ベンゼン；トルエン；キシレン；シクロヘキサトリエン；シクロオクタジエン；シクロオクタトリエン；シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体等の環状不飽和炭化水素が挙げられる。また、上記(IX)式におけるAの共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1, 1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

【0026】前記一般式(VII)で表される化合物としては、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0027】前記一般式(VIII)で表される化合物としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジ

ルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0028】前記一般式(IX)で表される化合物としては、例えばエチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)

(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、[フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキサリデン

(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロペンチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン

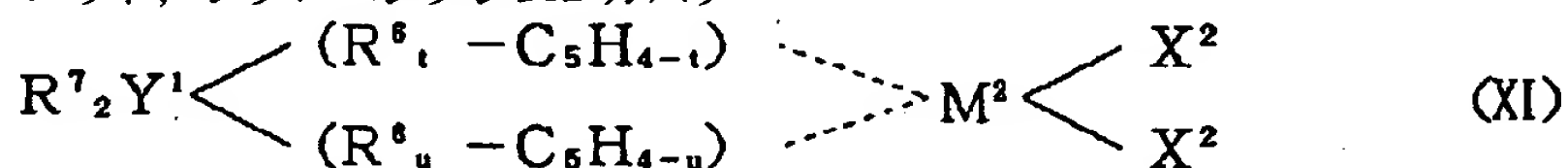
(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンスビス(インデニル)ジクロロジルコニウムなどが、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタ

(6)

ン又はハフニウムに置換して化合物が挙げられる。

【0029】さらに、前記一般式 (X) で表される化合物としては、例えばテトラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラプロモジルコニウム、ブトキシトリクロロジルコニウム、ジブトキシジクロロジルコニウム、ビス (2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ) ジメチルジルコニウム、ビス (2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ) ジクロロジルコニウム、ジルコニウムビス (アセチルアセトナート) など、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0030】また、バナジウム化合物の具体例としては、バナジウムトリクロリド、バナジルトリクロリド、バナジウムトリアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロリド、バナジウムトリブトキシド、バナジルジクロリド、バナジルビスアセチルアセトナート、バナジルトリアセチルアセトナート、ジベンゼンバナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウムジクロリド、シクロペンタジエニルバナ



【0033】で表される化合物又はその誘導体を挙げることができる。前記一般式 (XI) 中の  $\text{Y}^1$  は炭素、ケイ素、ゲルマニウム又はスズ原子、 $\text{R}^6_t - \text{C}_5\text{H}_{4-t}$  及び  $\text{R}^6_u - \text{C}_5\text{H}_{4-u}$  はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、*t* 及び *u* は 1~4 の整数を示す。ここで、 $\text{R}^6$  は水素原子、シリル基又は炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル基には、 $\text{Y}^1$  に結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素上に  $\text{R}^6$  が存在する。

$\text{R}^7$  は水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基を示す。 $\text{M}^2$  はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、 $\text{X}^2$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数 1~20 のアルコキシ基を示す。 $\text{X}^2$  は互いに同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^7$  も互いに同一であっても異なってもよい。

【0034】上記一般式 (XI) における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基；エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基；1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基；

ジウムジクロリド、ジシクロペンタジエニルメチルバナジウムなどが挙げられる。

【0031】次に、クロム化合物の具体例としては、テトラメチルクロム、テトラ (*t*-ブトキシ) クロム、ビス (シクロペンタジエニル) クロム、ヒドリドトリカルボニル (シクロペンタジエニル) クロム、ヘキサカルボニル (シクロペンタジエニル) クロム、ビス (ベンゼン) クロム、トリカルボニルトリス (ホスホン酸トリフェニル) クロム、トリス (アリル) クロム、トリフェニルトリス (テトラヒドロフラン) クロム、クロムトリス (アセチルアセトナート) などが挙げられる。さらに、前記一般式 (VIII) の中で、置換若しくは無置換の 2 個の共役シクロペンタジエニル基 (但し、少なくとも 1 個は置換シクロペンタジエニル基である) が周期律表の 14 族から選ばれる元素を介して互いに結合した多重配位性化合物を配位子とする 4 族遷移金属化合物を好適に用いることができる。このような化合物としては、例えば一般式 (XI)

【0032】

【化 8】

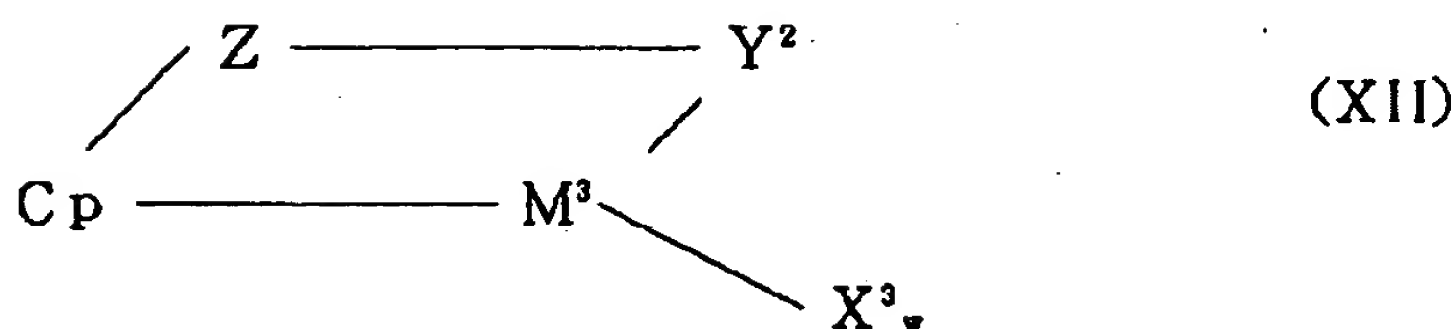
1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。 $\text{X}^2$  の具体例としては、水素原子のほかハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、炭素数 1~20 のアルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数 1~20 のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数 6~20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。 $\text{R}^7$  の具体例としてはメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。

【0035】上記一般式 (XI) で表される化合物の具体例としては、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリドなどが挙げられる。さらに、一般式 (XII)

【0036】

【化 9】

(7)



【0037】で表される化合物も包含する。該一般式 (XII) の化合物において、Cp はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。M<sup>3</sup> はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、X<sup>3</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基を示す。Z は SiR<sup>8</sup><sub>2</sub>, CR<sup>8</sup><sub>2</sub>, SiR<sup>8</sup><sub>2</sub>SiR<sup>8</sup><sub>2</sub>, CR<sup>8</sup><sub>2</sub>CR<sup>8</sup><sub>2</sub>, CR<sup>8</sup><sub>2</sub>CR<sup>8</sup><sub>2</sub>CR<sup>8</sup><sub>2</sub>, CR<sup>8</sup>=CR<sup>8</sup>, CR<sup>8</sup><sub>2</sub>SiR<sup>8</sup><sub>2</sub> 又は GeR<sup>8</sup><sub>2</sub> を示し、Y<sup>2</sup> は -N(R<sup>9</sup>)-, -O-, -S- 又は -P(R<sup>9</sup>)- を示す。上記 R<sup>8</sup> は水素原子又は20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基及びそれらの組合せから選ばれた基であり、R<sup>9</sup> は炭素数1～10のアルキル若しくは炭素数6～10のアリール基であるか、又は1個若しくはそれ以上の R<sup>8</sup> と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。w は1又は2を示す。

【0038】上記一般式 (XII) で表される化合物の具体例としては、(第3級ブチルアミド) (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (第3級ブチルアミド) (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (エチルアミド) (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド; (第3級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド; (第3級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル; (ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド; (フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなどが挙げられる。

【0039】本願発明において提案される第2の重合用触媒は、(A) 遷移金属化合物及び (B) 上記新規なア

ルミニウムオキシ化合物並びに (C) 有機アルミニウム化合物からなるものである。有機アルミニウム化合物としては、一般式 (XIII)



(式中、R<sup>10</sup> は炭素数1～10のアルキル基、Q は水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、r は1～3の整数である) で示される化合物が用いられる。

【0040】前記一般式 (XIII) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0041】次に本発明における各触媒成分の使用割合について説明する。触媒成分として、(A) 遷移金属化合物及び (B) アルミニウムオキシ化合物を使用する場合は、(アルミニウム原子として) (A) : (B) は 1 : 1～1 : 5, 000 が好ましく、1 : 1～1 : 1000 がより好ましいが、活性、経済性、後処理の点で、特に 1 : 1～1 : 600 が好ましい。触媒成分として上記 (A) 及び (B) 並びに (C) 有機アルミニウム化合物を使用する場合は、(A) : (B) は上記の範囲が好ましいが、(A) : (C) は 1 : 1～1 : 10, 000 が好ましく、1 : 5～1 : 2, 000 がより好ましいが、特に 1 : 10～1 : 1000 が好ましい。

【0042】本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, BaO, ThO<sub>2</sub> やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバー、スメクタイトなどが挙げられる。これらの中では、特に SiC<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。



(8)

一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$  などのマグネシウム化合物などで代表される一般式  $MgR^{11}_xX^4_y$  で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 $R^{11}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 $X^4$ はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 $x$ は0～2の整数、 $y$ は0～2の整数で、かつ  $x+y=2$  である。各  $R^{11}$  及び各  $X^4$  はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。本発明において上記の担体を使用する場合、好ましい担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  などである。なお、有機担体としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

【0043】担体の性状はその種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 $\mu m$ 、好ましくは10～200 $\mu m$ 、より好ましくは20～100 $\mu m$ である。粒径が小に過ぎると重合体の微粉が増大し、逆に粒径が大に過ぎると重合体の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常1～1000 $m^2/g$ 、好ましくは50～500 $m^2/g$ 、細孔容積は通常0.1～5 $cm^3/g$ 、好ましくは0.3～3 $cm^3/g$ である。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第60巻、第309ページ（1983年）参照）。さらに、上記担体は、通常150～1000℃、好ましくは200～800℃で焼成して用いることが望ましい。

【0044】触媒成分を前記担体に担持させる場合、

(A) 遷移金属化合物及び(B) アルミノキシ化合物からなる場合は(A)、(B)両成分の少なくとも一方を、好ましくは両方を、また(A)成分、(B)成分及び(C)有機アルミニウム化合物からなる場合はそれらのうちの少なくとも一つを、好ましくは全成分を担持させるのが望ましい。該担体に、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の少なくとも一つを担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①(A)成分、

(B)成分及び(C)成分の少なくとも一つと担体とを混合する方法、②担体を(C)成分で処理((C)成分を使用しない場合は、ハロゲン含有ケイ素化合物で処理)したのち、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(A)成分及び/又は(B)成分と(C)成分((C)成分を使用しない場合はケイ素化合物)とを反応させる方法、④

(A)成分又は(B)成分を担体に担持させたのち、

(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分及び(B)成分の接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A)成分及び(B)成分の接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記④、⑤及び⑥の反応または混合において、(C)成分を添加することもできる。

【0045】このようにして得られた担持された、または担持されていない触媒は、調製に使用した溶媒をいったん留去し、固体として取り出してから重合に供してもよいし、溶媒を留去することなくそのまま重合に用いてもよい。また、本発明においては、(A)成分及び

(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分を加え、エチレンなどのオレフィンで常圧～20 $Kg/cm^2$ 加えて、-20～200℃で1分～2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0046】次に、各触媒成分と担体の好ましい使用割合について述べる。本発明にかかる触媒を、その

(A)、(B)または(C)成分を担体に担持させて使用する場合、該各成分と担体との使用割合(重量比)はそれぞれ、好ましくは1:5～1:10000、より好ましくは1:10～1:500である。(A)、(B)または(C)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると活性が低下することがある。このようにして担体に担持させ、調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常2～200 $\mu m$ 、好ましくは10～150 $\mu m$ 、特に好ましくは20～100 $\mu m$ であり、比表面積は、通常20～1000 $m^2/g$ 、好ましくは50～500 $m^2/g$ である。平均粒径が2 $\mu m$ 未満であると重合体の微粉が増大することがあり、200 $\mu m$ を超えると重合体の粗大粒子が増大することがある。比表面積が20 $m^2/g$ 未満であると活性が低下することがあり、1000 $m^2/g$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な範囲の嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

【0047】本発明の重合体の製造方法によると、上述した重合用触媒を用いて、オレフィン類の単独重合、又はオレフィン類と他のオレフィン類及び/又は他の単量体との共重合(つまり、異種のオレフィン類相互との共重合、オレフィン類と他の単量体との共重合、あるいは異種のオレフィン類相互と他の単量体との共重合)を好適に行うことができる。該オレフィン類については特に制限はないが、炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。この $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1



(9)

ーテトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを挙げることができる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すればよい。

【0048】本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。その際の使用割合は、例えばプロピレンとエチレン、又はエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる場合、プロピレンとエチレン、又はエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合比率（モル比）は、通常99.9：0.1～0.1：99.9、好ましくは99.5：0.5～75.0：25.0の範囲で選ばれる。また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、イソプロピルスチレン、t-ブチルスチレンなどのビニル芳香族化合物、ブタジエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタムなどのラクタム類、エポキシプロパン、1,2-エポキシブタンなどのエポキシド類などを挙げることができる。なお、本発明の重合触媒は、前記オレフィン類の重合に用いられるだけでなく、オレフィン類以外の重合にも用いることができる。

【0049】本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。重合条件については、重合温度は通常-100～250℃、好ましくは-50～230℃、より好ましくは0～200℃である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分（モル比）が好ましくは1～10<sup>8</sup>、特に100～10<sup>5</sup>となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧～200kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは常圧～100kg/cm<sup>2</sup>Gである。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサ

ンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。このようにして得られる重合体の分子量は特に制限されるものではないが、極限粘度 $[\eta]$ （135℃デカリン中で測定）は、0.1デシリットル/g以上、好ましくは0.2～20デシリットル/g、特に0.3～15デシリットル/gが好ましい。

【0050】本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。また、予備重合温度は、通常-20～200℃、好ましくは-10～130℃、より好ましくは0～80℃である。予備重合においては、溶媒として、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ （135℃デカリン中で測定）が0.2デシリットル/g以上、特に0.5デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～10000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが望ましい。

【0051】以下実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

#### 【実施例】

##### 実施例1

〔アルミニウムオキシ化合物(I)の調製〕メチルアルミノキサン（重合度 $n=25$ ）1.6g（アルミニウム原子換算で27.2ミリモル）をトルエン100ミリリットルに溶解させた。一方、ペンタフルオロフェノール5.0g（27.2ミリモル）をトルエン80ミリリットルに溶解させ、上記メチルアルミノキサンのトルエン溶液に0℃にて滴下し、滴下終了後、室温にて24間反応させた。反応終了後トルエンで洗浄し、乾燥後白褐色のアルミニウムオキシ化合物(I)の固体成分5.8gが得られた。<sup>27</sup> A1-NMRのケミカルシフトは、メチルアルミノキサンをペンタフルオロフェノールで処理することによりメチル基の一部が他の基により置換されることにより現れ

(10)

るが、本実施例においても処理前（図1）に対し、処理後（図2）は高磁場側にシフトしていることが分かり、上記置換反応が起きていることが窺える。

【0052】〔重合〕1リットルのステンレス製オートクレーブに脱水トルエン400ミリリットル、トリメチルアルミニウム0.4ミリモル、ジメチルシリレン（2, 4ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド2.0マイクロモル及びアルミニウムオキシ化合物（I）0.4ミリモル（アルミニウム原子換算）をこの順序に入れ、プロピレン圧3.0 kg/cm<sup>2</sup>、重合温度50℃にて30分間重合を実施した。その後、塩酸/メタノール溶液にて脱灰洗浄し、70℃にて2時間減圧乾燥をした。この結果を第1表に示す。なお、各物性の測定条件は下記の通りである。以下各実施例、比較例とも同じ条件で測定した。

(a) (mmmm) % : <sup>13</sup>C-NMRによる。ただし、

装置：JEOL GX-270

測定条件：100MHz, 120℃

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン/d<sub>6</sub>-ベンゼン混合溶媒

(b) Mw及びMn : GPCによる。ただし、

装置：ウォーターズ製, ALC/GPC 150C

カラム：東ソー（株）製, TSK HM+GMH6×2

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

温度：135℃

(c) 融点 (T<sub>m</sub>) : DSCによる。ただし、

昇温速度：10℃/分

(d) [η] : 溶媒はデカリン, 135℃

#### 【0053】比較例1

〔重合〕第1表に記載した条件以外は実施例1と同様にしてポリマーを製造した。この結果を第1表に示す。

#### 【0054】実施例2

〔重合〕第1表に記載した条件以外は実施例1と同様にしてポリマーを製造した。この結果を第1表に示す。

#### 【0055】実施例3

〔アルミニウムオキシ化合物(II)の調製〕イソブチルアルミノキサン (n=25) 1.24 g (アルミニウム原子換算) をトルエン100ミリリットルに溶解させた。一方、ペンタフルオロフェノール2.06 g (12.4ミリモル) をトルエン80ミリリットルに溶解させ、これを前述のイソブチルアルミノキサンのトルエン溶液に0℃にて滴下し、滴下終了後室温にて24時間反応させた。この反応終了後、トルエンで洗浄し、乾燥後白色のアルミニウムオキシ化合物(II)の固体成分2.04 gが得られた。

〔重合〕第1表に記載した条件以外は実施例1と同様にしてポリマーを製造した。この結果を第1表に示す。

#### 【0056】比較例2

〔重合〕第1表に記載した条件以外は実施例1と同様にしてポリマーの重合を実施したが、ポリマーは得られな

かった。この結果を第1表に示す。

#### 【0057】実施例4

〔アルミニウムオキシ化合物(III)の調整〕メチルアルミノキサン1.5 g (アルミニウム原子換算25.0ミリモル) をトルエン100ミリリットルに溶解させた。一方、ペンタクロロフェノール7.0 g (25.0ミリモル) をトルエン80ミリリットルに溶解させ、メチルアルミノキサンのトルエン溶液に0℃にて滴下し、室温にて24時間反応させ、その後トルエンで洗浄し、乾燥後、白色のアルミニウムオキシ化合物(III)の固体成分7.0 gを得た。

〔重合〕第1表に記載した条件以外は実施例1と同様にしてポリマーを製造した。この結果を第1表に示す。

#### 【0058】実施例5

〔アルミニウムオキシ化合物(IV)の調整〕メチルアルミノキサン (n=25) 1.29 g (アルミニウム原子換算22.0ミリモル) をトルエン100ミリリットルに溶解させた。一方、ペンタフルオロフェノール2.04 g (11.0ミリモル) をトルエン80ミリリットルに溶解させ、メチルアルミノキサンのトルエン溶液に0℃にて滴下し、滴下終了後室温にて24時間反応させた。反応終了後トルエンで洗浄し、乾燥後、白色のアルミニウムオキシ化合物(IV)の固体成分2.95 gが得られた。

〔重合〕第1表に記載した条件以外は実施例1と同様にしてポリマーを製造した。この結果を第1表に示す。

【0059】実施例6~10、12~14は実施例1に、また比較例3は比較例1にそれぞれ準じて行なった。それらの結果を第1表に示す。

#### 【0060】実施例11

〔アルミニウムオキシ化合物(V)の調製〕無水水酸化リチウム10.0 g (0.42ミリモル) を無水アニソール500ミリリットルに入れ、80℃に加熱し、この溶液にトリメチルアルミニウム30.0ミリリットル (0.32モル) をゆっくり滴下し、その後4時間還流し、反応を完結させた。反応溶液を70℃にてろ過し、得られた液層は真空下で溶媒留去すると白色の粉末が得られた。この粉末をヘキサンを用いて50℃にて2~3回洗浄後、過剰のトルエンに溶解させ、再びヘキサンを用いて再沈させ、30.0 gのリチウムジメチルアルミナートを得た。次に、4.0 g (0.05モル) のリチウムジメチルアルミナートをn-ペンタンに懸濁させ、0℃にてジメチルアルミニウムクロリド4.63 g (0.05モル) をn-ペンタン溶液にゆっくり滴下し、その後0℃にて2日間反応させた。反応終了後、真空下で溶媒を留去し、液状のビスジメチルアルミニウムオキシド5.58 gを得た。次に、このビスジメチルアルミニウムオキシド2.08 g (16.0ミリモル) の2重量%のトルエン溶液を0℃に冷却し、この溶液にペンタフルオロフェノール11.8 g (64.0ミリモル) をゆっくり滴下し、得られた固体成分をトルエンにて洗浄し、白色のアルミニウムオキシ化

(11)

合物(V)である固体の二量体MAD1.41gを得た。

〔重合〕第1表に記載した条件以外は実施例1と同様にしてポリマーを製造した。この結果を第1表に示す。

【0061】実施例15

〔アルミニウムオキシ化合物(VI)の調製〕メチルアルミノキサン1.5g(アルミニウム原子換算25.0ミリモル)をトルエン100ミリリットルに溶解させた。一方、3,5-ジフルオロフェノール3.3g(25.0ミリモル)をトルエン80ミリリットルに溶解させ、これを

前述のメチルアルミノキサンのトルエン溶液に0℃にて滴下させた後、室温にて24時間反応させた。反応終了後トルエンで洗浄し、乾燥後白褐色のアルミニウムオキシ化合物(VI)の固体成分3.5gを得た。

〔重合〕第1表に記載した条件以外は実施例1と同様にしてポリマーを製造した。この結果を第1表に示す。

【0062】

【表1】

第1表

成分	(A) ( $\mu\text{mol}$ )	(B) (nmol) 種類	(C) (nmol)
実施例1	$\text{Me}_2\text{SiCp}'\text{ZrCl}_2$ 2.0	PFP AO (変性MAO) 0.4 I	TMA 0.4
比較例1	$\text{Me}_2\text{SiCp}'\text{ZrCl}_2$ 5.0	MAO — 0.4	TMA 0.4
実施例2	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 5.0	PFP AO (変性MAO) 1.0 I	TEA 1.0
実施例3	$\text{Me}_2\text{SiCp}'\text{ZrCl}_2$ 5.0	PFP AO (変性iBAO) 0.4 II	TEA 1.0
比較例2	$\text{Me}_2\text{SiCp}'\text{ZrCl}_2$ 5.0	iBAO — 1.0	TEA 1.0
実施例4	$\text{Me}_2\text{SiCp}'\text{ZrCl}_2$ 1.0	PCPAO (変性MAO) 0.4 III	TMA 0.4
実施例5	$\text{Me}_2\text{SiCp}'\text{ZrCl}_2$ 1.0	PFP AO (半変性MAO) 0.4 IV	TEA 1.0
実施例6	$\text{EBIZrCl}_2$ 2.0	PFP AO (半変性MAO) 0.2 I	TMA 0.4
比較例3	$\text{EBIZrCl}_2$ 2.0	MAO — 2.0	—
実施例7	$\text{iPrCpFluZrCl}_2$ 2.0	PFP AO (変性MAO) 0.4 I	TIBA 0.4
実施例8	$\text{MeSiCpMTiCl}_2$ 5.0	PFP AO (変性MAO) 1.0 I	TMA 1.0
実施例9	TBZ 10.0	PFP AO (変性MAO) 1.0 I	TMA 1.0
実施例10	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 0.5	PFP AO (変性MAO) 1.0 I	TEA 1.0
実施例11	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ 30.0	PFP AO (変性2量体) 0.8 V	TEA 1.0
実施例12	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ 1.0	PFP AO (ASS/Ti=400) 0.4 I	TMA 0.4
実施例13	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ 1.0	PFP AO (ASS/Ti=200) 0.2 I	TMA 0.4
実施例14	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ 1.0	PFP AO (ASS/Ti=100) 0.1 I	TMA 0.4
実施例15	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 1.0	DFP AO 0.4 VI	TMA 0.4

【0063】 $\text{Me}_2\text{SiCp}'\text{ZrCl}_2$ :ジメチルシリレン(2,4ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ :ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド

$\text{EBIZrCl}_2$ :エチニリデンビスインデニルジルコニウム

$\text{iPrCpFluZrCl}_2$ :イソプロピリデンシクロペンタジエニル-1-フルオレニルジルコニウムジクロリド

$\text{MeSiCpMTiCl}_2$ :メチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド

TBZ:テトラブトキサイドジルコニウム

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ :ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド

$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ :ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド

TMA:トリメチルアルミニウム

(12)

MAO	:メチルアルミノキサン	PCPAO	:ペンタクロロフェノールアルミノキサン
TEA	:トリエチルアルミニウム	DFPAO	:3,5-ジフルオロフェノール
iBAO	:イソブチルアルミノキサン	ASS	:変性アルミニウムオキシ化合物
TIBA	:トリイソブチルアルミニウム		
PFPAO	:ペンタフルオロフェノールアルミノキサ	【0064】	
ン		【表2】	

第1表 (続き)

	溶媒量 (ml)	モノマー (kg/cm <sup>2</sup> )	温 度 (°C)	時 間 (分)	収 量 (g)	活 性 (KgP/gMhr)
実施例1	トルエン 400	プロピレン 3.0	50	30	91.0	990
比較例1	トルエン 400	プロピレン 3.0	50	120	51.1	56
実施例2	トルエン 400	エチレン 7.0	50	5	41.4	1090
実施例3	トルエン 400	プロピレン 3.0	50	30	114.8	252
比較例2	トルエン 400	プロピレン 3.0	50	30	0.0	—
実施例4	トルエン 400	エチレン 3.0	70	30	11.7	256
実施例5	トルエン 400	プロピレン 3.0	50	20	131.8	867
実施例6	トルエン 400	プロピレン 3.0	50	60	47.0	260
比較例3	トルエン 400	プロピレン 3.0	50	60	32.6	173
実施例7	トルエン 400	プロピレン 3.0	20	60	11.0	59
実施例8	トルエン 400	エチレン 3.0	50	60	20.0	83
実施例9	トルエン 400	エチレン 3.0	50	60	10.0	10
実施例10	トルエン 360	エチレン 3.0 1-オクテン40ml	80	20	56.5	3700
実施例11	トルエン 400	エチレン 3.0	50	10	37.2	155
実施例12	トルエン 400	プロピレン 3.0	70	30	16.8	370
実施例13	トルエン 400	プロピレン 3.0	70	30	20.4	470
実施例14	トルエン 400	プロピレン 3.0	70	30	17.8	390
実施例15	トルエン 400	エチレン 3.0	70	30	5.2	220

【0065】

【表3】



(13)

第1表 (続き)

	(mmmm) %	融 点 (°C)	分 子 量		
			Mw	Mw/Mn	[ $\eta$ ]
実施例 1	85.0	139	72,000	1.9	0.98
比較例 1	83.0	135	49,000	2.5	0.69
実施例 2	—	—	121,500	2.3	—
実施例 3	96.0	155	67,000	2.2	—
比較例 2	—	—	—	—	—
実施例 4	—	136	—	—	4.40
実施例 5	95.5	154	53,000	2.5	—
実施例 6	84.0	132	25,000	2.0	0.4
比較例 3	84.0	129	17,000	2.3	0.31
実施例 7	92.0	148	107,000	1.9	1.70
実施例 8	—	—	—	—	13.20
実施例 9	—	—	—	—	12.60
実施例10	密度0.9240 1.26 (±1%)	117.7	91,300	3.5	—
実施例11	—	—	—	—	6.3
実施例12	—	134	—	—	4.56
実施例13	—	135	—	—	4.70
実施例14	—	136	—	—	4.43
実施例15	—	138	—	—	4.31

## 【0066】

【発明の効果】以上、説明したとおり、新規なアルミニウムオキシ化合物を提供することにより、特にオレフィンの重合に有用な触媒系即ち、高活性触媒をえることに成功し、またこの触媒を使用してオレフィンを重合すれば、高立体規則性を持つ高分子量のポリオレフィンが得られことが分かった。

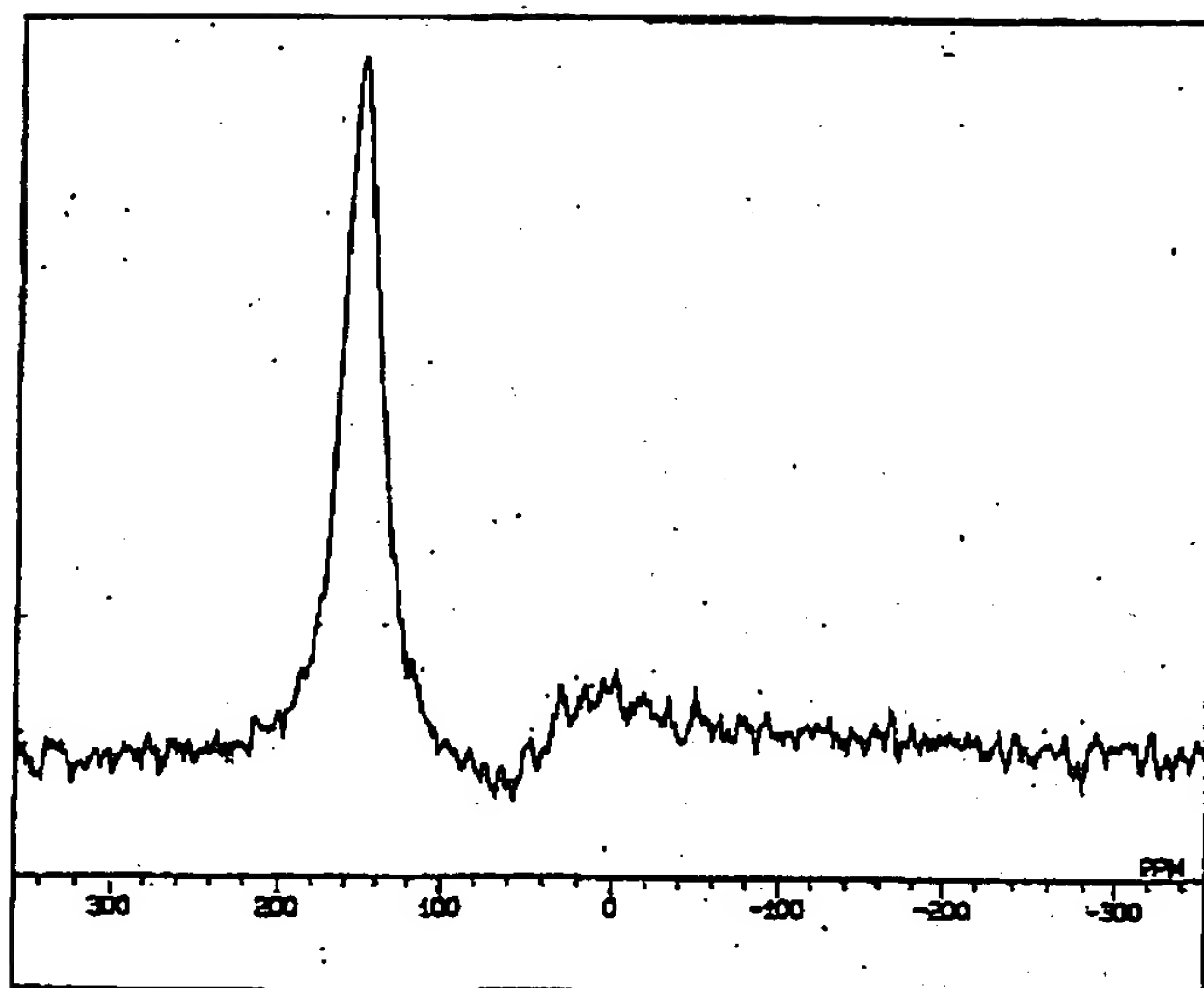
## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において、ペンタフルオロフェノールによりメチルアルミノキサンを処理する前の $^{27}\text{Al}$ -NMRスペクトル図

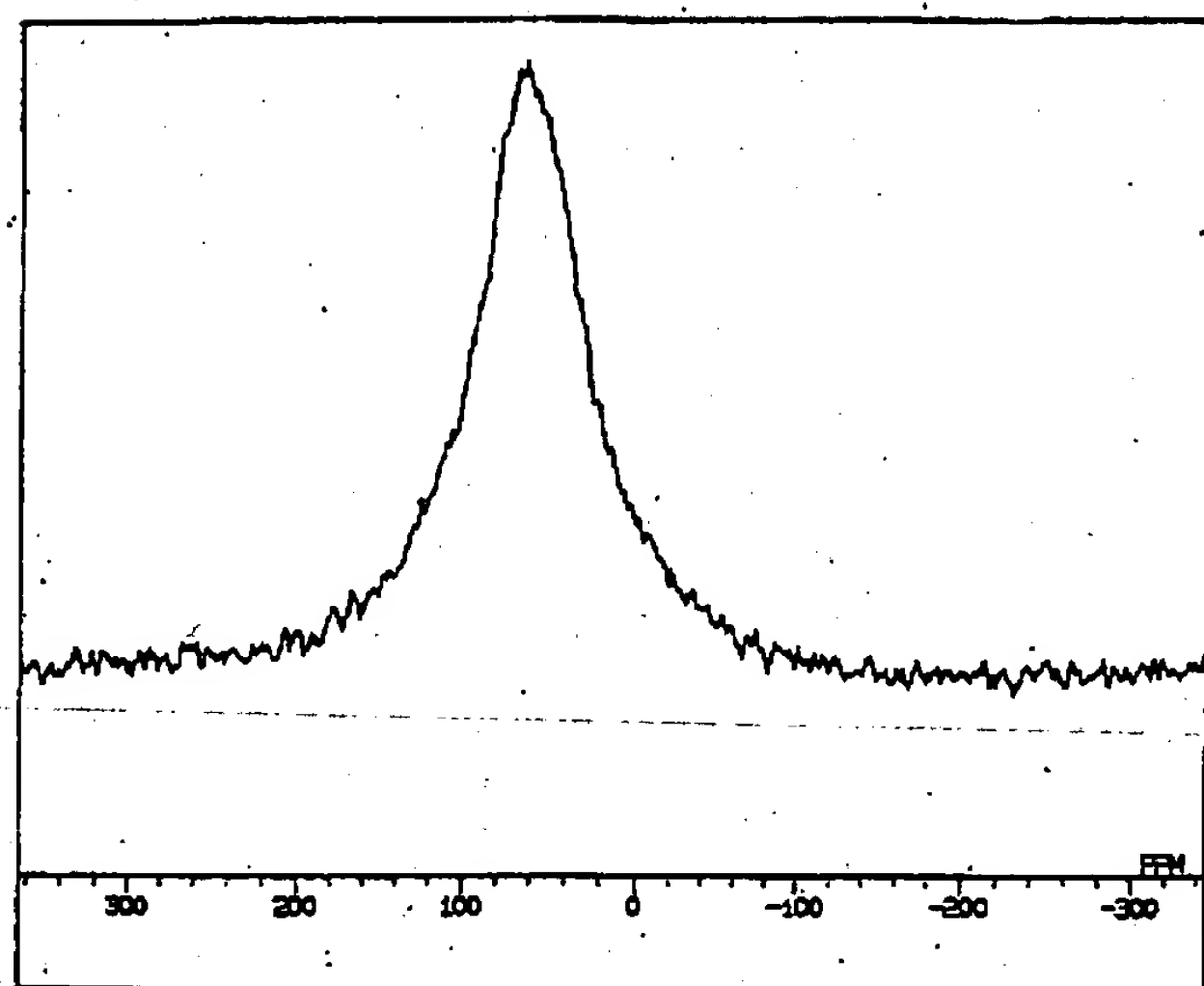
【図2】実施例1における処理後の $^{27}\text{Al}$ -NMRスペクトル図

(14)

【図 1】



【図 2】



**PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF JP-A-06-329714**

Page 1 to page 2, left column, line 21

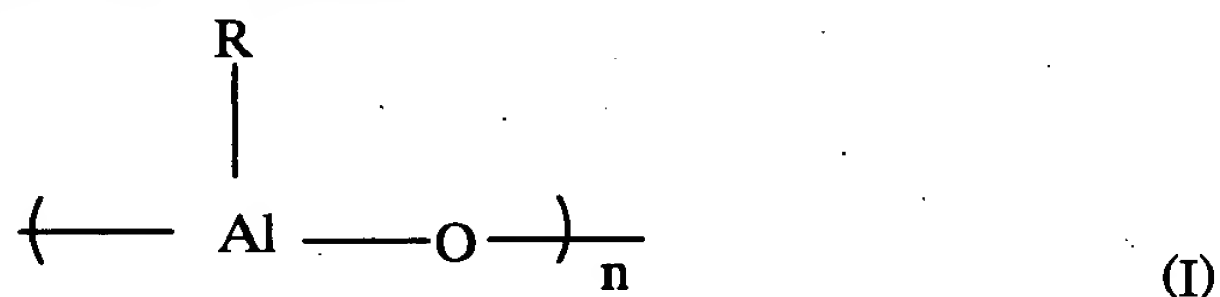
[Title of the Invention] An aluminumoxy compound and a polymerization containing the same

[Abstract]

[Purpose] To obtain a catalyst system which has a productivity of high activity, and can produce a polyolefin of high molecular weight and high stereoregularity by improving a catalyst system containing a transition metal compound and an aluminumoxy compound as a co-catalyst.

[Constitution]

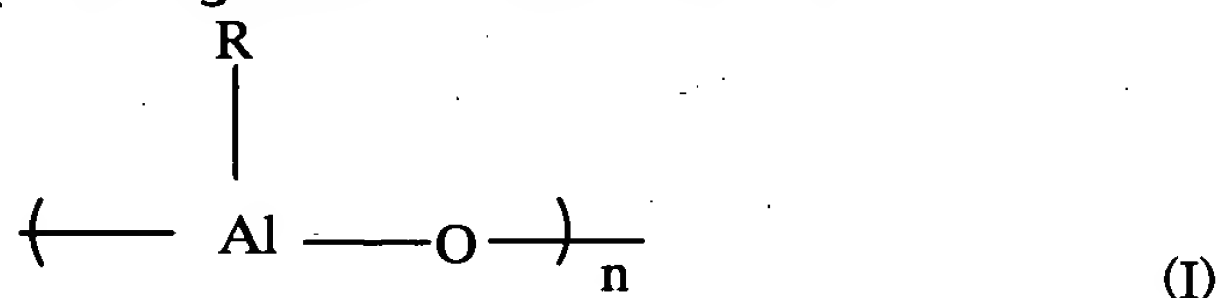
An aluminumoxy compound having a structure represented by the general formula I:



(wherein R represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons, oxygen- containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons, a halogen atom or  $-X^1R^1$  ( $X^1$  is an element of the Group 15 or Group 16, and  $R^1$  is an electron withdrawing group or a group containing an electron withdrawing group bonding to  $X^1$ ), polymerization degree n represents an integer of 1 or more. When a plurality of R exist, each of R's may be the same or different. Proviso that at least 10% of R's are  $-X^1R^1$ .)

**[Scope of Claims for Patent]**

[Claim 1] An aluminumoxy compound having a structure represented by the general formula I:



(wherein R represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons,

oxygen- containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons, a halogen atom or  $-X^1R^1$  ( $X^1$  is an element of the Group 15 or Group 16, and  $R^1$  is an electron withdrawing group or a group containing an electron withdrawing group bonding to  $X^1$ ), polymerization degree n represents an integer of 1 or more. When a plurality of R exist, each of R's may be the same or different. Proviso that at least 10% of R's are  $-X^1R^1$ .)

[Claim 2] A polymerization catalyst comprising a transition metal compound (A) and the aluminumoxy compound (B) of Claim 1.

[Claim 3] A polymerization catalyst comprising the component (A) and the component (B) of Claim 2, and an organoaluminum compound (C).

Page 2, line 1 to page 3, right column, line 29

[0003]

Therefore, the object of this invention is to obtain a catalyst system which can produce a polymer, especially an polyolefin, having a high molecular weight and high stereoregularity, with a productivity of high activity by improving the catalyst system which contains a transition metal compound and a novel aluminumoxy compound as a co-catalyst and can produce the polymer

[0004]

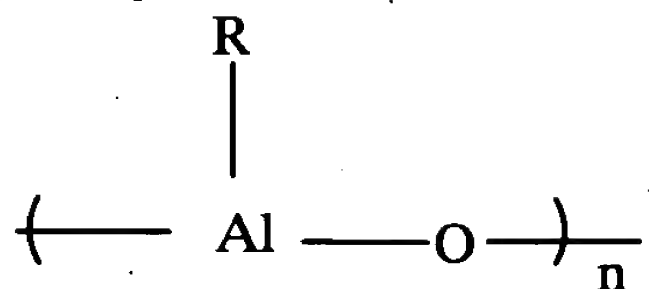
[Means for solving the Problem]

As a result of the intensive research for solving the above-described problem, the present inventors succeeded in getting the aluminum compound which was introduced the special group. Further, the inventors succeeded for rapid activation enhancement of the polymerization and high molecular weight of the polymer by utilizing for the olefin polymerization a combination of a transition metal compound with this compound as a co-catalyst (activity site stabilizer) or a matter further containing an organoaluminum compound therewith as a catalyst, and completed the invention.

Namely, the abstract of the invention is first an aluminumoxy compound having a structure represented by the general formula I:



[0005]



[0006]

5 (wherein R represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons, oxygen- containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons, a halogen atom or  $-X^1R^1$  ( $X^1$  is an element of the Group 15 or Group 16, and  $R^1$  is an electron withdrawing group or a group containing an electron withdrawing group bonding to  $X^1$ ), polymerization  
10 degree n represents an integer of 1 or more. When a plurality of R exist, each of R's may be the same or different. Proviso that at least 10% of R's are  $-X^1R^1$ .),

second a catalyst for polymerization comprising (A) transition metal compound and (B) the above-described aluminumoxy compound,  
15 third a catalyst for polymerization comprising (A) transition metal compound, (B) the above-described aluminumoxy compound and (C) an organoaluminum compound, and forth a process for producing a polyolefin in the presence of the second or third catalyst described above. The content of this invention is explained in  
20 detail below.

[0007]

The aluminumoxy compound of the present invention is the aluminumoxy compound represented by the general formula (I).

R of the aluminumoxy compound having a structure represented  
25 by the general formula I of the present invention, represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons, oxygen-containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons, a halogen atom or  $-X^1R^1$  ( $X^1$  is an element of the Group 15 or Group 16, and  $R^1$  is an electron withdrawing group or a group containing an electron withdrawing  
30 group bonding to  $X^1$ ), and a plurality of R exist, each of R's may be the same or different. The hydrocarbon group having 1-12 carbons includes an alkyl group such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl,

cyclohexyl and the like, and among these, methyl, ethyl, isopropyl and isobutyl are preferable. As other hydrocarbon groups, an aryl, alkylaryl, arylalkyl and the like are exemplified. As the oxygen-containing hydrocarbon group having 1-12 carbons, an alkoxy and aryloxy group are preferable, and specific examples thereof includee methoxy, ethoxy, propoxy, n-butoxy, phenoxy, 2,6-dimethylphenoxy, naphtyloxy and the like.

[0008]

10 In  $-X^1R^5$ ,  $X^1$  is at least one element selected from the 15 or 16 Group element, and especially in the 15 Group, nitrogen and phosphorus are desirable. Especially oxygen and sulfur are desirable in the 16 Group.

[0009]

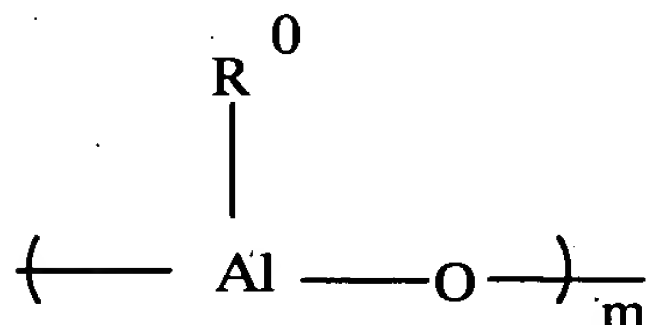
15 And, it is required in  $R^1$  that Hammett's substitution constant  $\sigma$  is a positive value, and specifically  $R^1$  includes at least one of electron attractive groups and a group containing an electron attractive group. Herein, examples of electron attractive group includes halogen atoms, nitro group, sulfone group, cyano group, carbonyl group, aldehyde group, etc.. And, examples of a group containing an electron attractive group includes trihaloalkyl, pentahaloaryl group. Further, the group containing an electron attractive group includes a trihaloalkyl, dihaloaryl, monohaloaryl, pentakis(trihalo)aryl group, ester group, etc.

[0010]

The aluminumoxy compound conventionally used is represented by the general formula(II):

[Chemical form 3]

30



(II)

[0011]

(wherein  $R^0$  represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons,

oxygen-containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons, a halogen atom or halogen atom, the polymerization degree  $m$  represents an integer of 3 or more. Each of  $R$ 's may be the same or different.) However, the aluminumoxy compound of the present invention has a structure in which at least 10% of  $R^0$ 's are substituted with a substituent,  $-X^1R^1$ , including 1 or 2 of  $m$  in the general formula(II). Moreover, in this case, an aluminumoxy compound not substituted may exist.

[0012]

As a production method of the aluminumoxy compound shown in the general formula (I), for example, there is a method in which the aluminumoxy compounds having structures of various  $m$ 's (provided,  $50 > m \geq 1$ ) in the general formula(II) in which various are treated with with a halogenated phenol. As this concrete method, there is adopted a method of, the aluminumoxy compound dissolved or suspended in a solvent is contact-treated with a halogenated phenol in a solution state. Herein, the treating agent includes pentachlorophenol, pentafluorophenol, 3,5-difluoro phenol, 3,5-dichloro phenol, etc..

[0013]

The content of  $-X^1R^1$  in the aluminumoxy compound of the present invention represented by the general formula (I) requires at least 10%, preferably 30% or more irrespective of the producing method thereof. When the content is less than 10%, the effect satisfying the object of the present invention cannot be obtained even if, for example, the transition metal compound is added as one component of the polymerization catalyst.

[0014]

On the other hand, in the aluminumoxy compound of the present invention represented by the general formula (I), when  $n$  is at least one, the object can be attained, and  $n$  is not particularly limited, but 1 to 50 is generally preferable and 1 to 40 is more preferable. In the point, the present aluminumoxy compound is greatly different from the conventional aluminumoxy compound in which the effect could not be obtained when  $m$  did not satisfy,  $m \geq 3$ , especially about  $20 \geq m \geq$  about 7.

As above, that the effect can be obtained even if the value of  $n$  is low, makes easy production of the aluminumoxy compound represented by the general formula (I), and among the aluminumoxy compounds having structures represented by the general formula (II), when it is produced from the aluminumoxy compound having a low polymerization degree, it is advantageous for easy availability of a raw material of low polymerization degree.

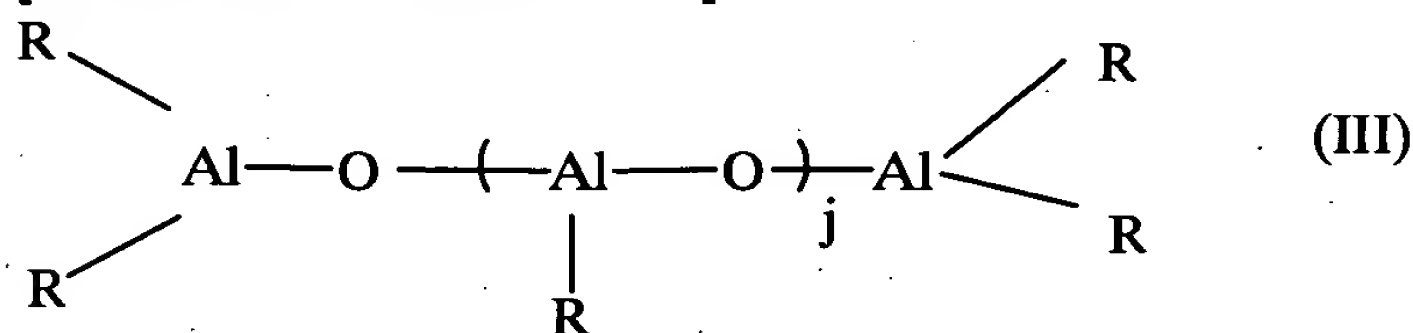
[0015]

As the aluminumoxy compounds represented by the general formulas (I) and (II), linear or cyclic aluminoxanes are illustrated respectively, the former is represented by the general formulas (II) and (IV), the latter is represented by the general formulas (V) and (VI).

Page 3, right column, line 37 to page 10, right column, line 28

[0016]

[Chemical formula 5]



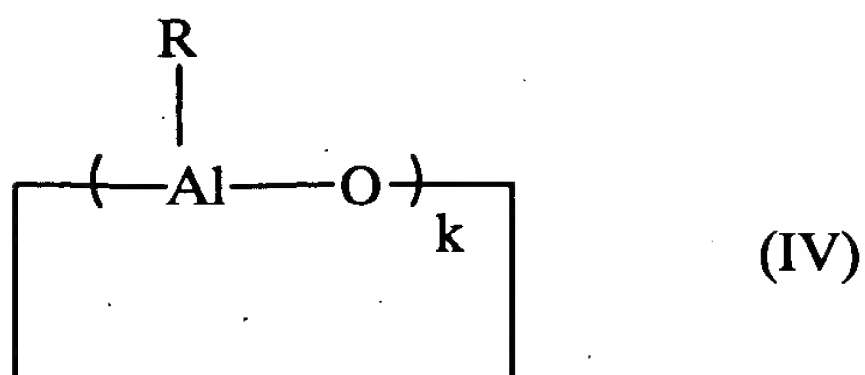
[0017]

(wherein  $R$  represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons, oxygen-containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons, a halogen atom or  $-X^1R^1$  ( $X^1$  is an element of the Group 15 or Group 16, and  $R^1$  is an electron withdrawing group or a group containing an electron withdrawing group bonding to  $X^1$ ),  $j$  is 0 or more, and when  $j$  is one or more, each of  $R$ 's may be the same or different. Proviso that at least 10% of  $R$ 's are  $-X^1R^1$ .)

[0018]

[Chemical formula 6]



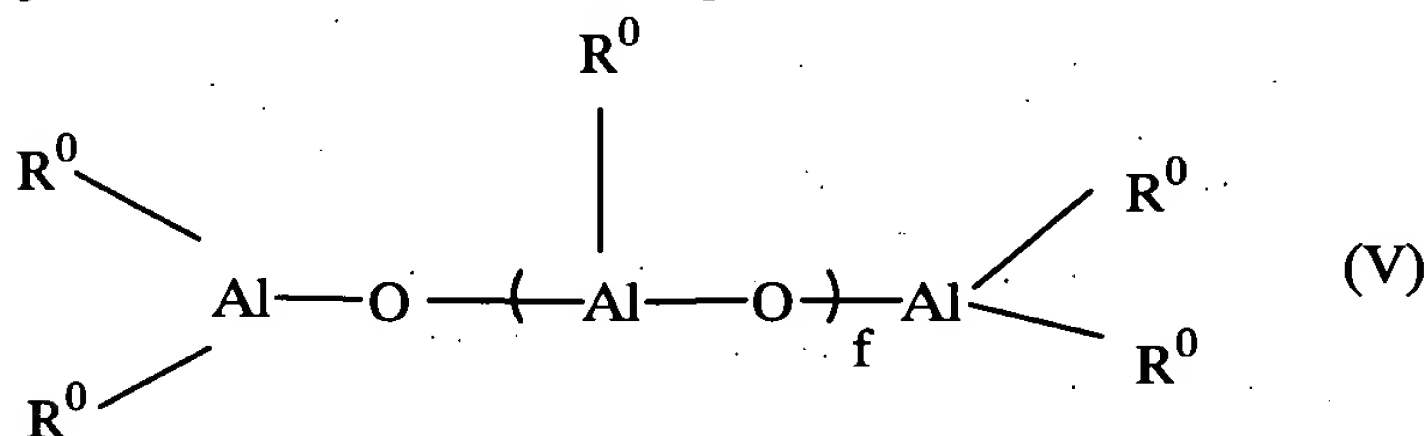


[0019]

(wherein R represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons, oxygen-containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons, a halogen atom or  $-\text{X}^1\text{R}^1$  ( $\text{X}^1$  is an element of the Group 15 or Group 16, and  $\text{R}^1$  is an electron withdrawing group or a group containing an electron withdrawing group bonding to  $\text{X}^1$ ), k is an integer of 1 or more, and when k is plural, each of R's may be the same or different. Proviso that at least 10% of R's are  $-\text{X}^1\text{R}^1$ .)

10 [0020]

[Chemical formula 5]

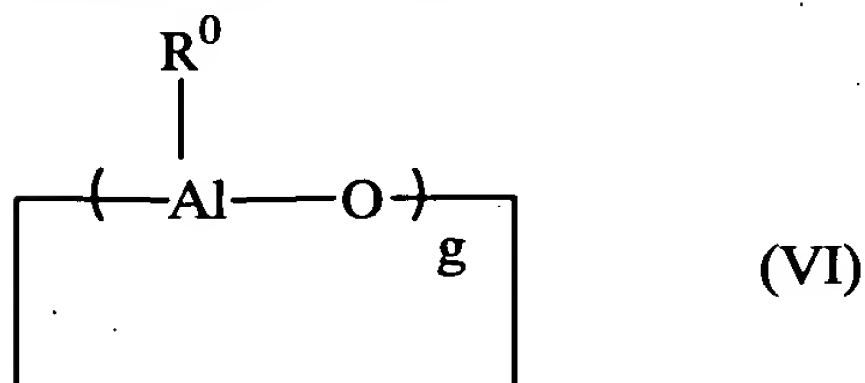


[0021]

15 (wherein  $\text{R}^0$  represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons, oxygen-containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons or a halogen atom, and f is an integer of 1 or more. Proviso that  $\text{R}^0$ 's may be the same or different.)

[0022]

20 [Chemical formula 7]



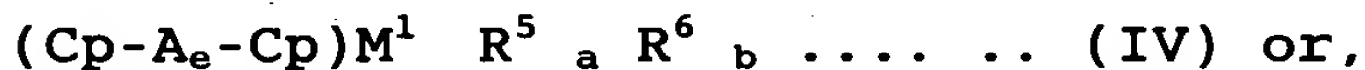
[0023]

(wherein  $\text{R}^0$  represents a hydrocarbon groups having 1 to 12 carbons, oxygen-containing hydrocarbon group having 1 to 12 carbons or

a halogen atom, and g is an integer of 1 or more. Proviso that  $R^0$ 's may be the same or different.).

[0024]

The first catalyst for the polymerization proposed in this invention consists of a transition metal compound and aforesaid new aluminum compound. Though especially it is not limited as this transition metal compound, especially a compound containing an elements of the periodic Table the 4 to 10th Group or element of the lanthanoids series is desirable. And, a metallocenes containing these elements are also effectively used. Various things are mentioned as this transition metal compound. A compound shown in the general formula:



the general formula:



$M^1$  in the aforesaid general formulas (II)~(V) shows titanium, zirconium, hafnium, vanadium, transition metals such as niobium and chromium, and Cp shows a cyclic unsaturated hydrocarbon units or linear unsaturated hydrocarbon such as a cyclopentadienyl group, substituted cyclopentadienyl group, indenyl group, substituted indenyl group, tetrahydroindenyl group, substituted tetrahydroindenyl group and fluorenyl group, substituted fluorenyl group and the like.

Respective  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  independently show ligands such as ligand of the  $\sigma$  bonding property, ligand of the chelating, Lewis base and the like, and as the ligand of the  $\sigma$  connectivity such as a hydrogen atom, oxygen atom, halogen atom, alkyl group having 1~20 carbons, alkoxy group having 1~20 carbons, aryl group having 6~20 carbons, alkyl aryl group, substituted aryl group, substituent containing a silicon atom and the like, the ligand of chelating such as an acetylacetonato group, substituted acetylacetonato group and the like, and Lewis base such as ethers, nitriles and the like are exemplified.

A shows a bridge by covalent bond. A, b, c and d respectively

and independently shows an integer of 0~4 integer and e show an integer of 0~6. Two or more of  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  may bond to each other to form a ring.

When the above Cp has a substituent, the alkyl group having 1~20 carbons is suitable. In the general formulas (III) and (IV), two Cp may be the same or different to each other.

[0025]

As the substituted cyclopentadienyl group in the general formulas (VII)~(IX), methylcyclopentadienyl group, ethylcyclopentadienyl group, isopropylcyclopentadienyl group, 1,2-dimethylcyclopentadienyl group, tetramethylcyclopentadienyl group, 1,2,3-trimethylcyclopentadienyl group, 1,3-dimethylcyclopentadienyl group, 1,2,4-trimethylcyclopentadienyl group, pentamethylcyclopentadienyl unit ; trimethylsilylcyclopentadienyl group, etc. are listed.

Specific examples of  $R^5$ - $R^8$  in the general formulas (II)~(V) include for example, halogen atom such as a fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom; alkyl groups having 1~20 carbons such as methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, octyl group and 2-ethylhexyl group; an alkoxy group having 1~20 carbons such as methoxy group, ethoxy group, propoxy group and butoxy group, phenoxy group; an aryl group having 6~20 carbons; alkylaryl group; or arylalkyl such as phenyl group, tolyl group and xylyl group, benzyl group; acyloxy group having 1 to 20 carbons such as

heptadecylcarbonyloxy group, substituent such as trimethylsilyl, (trimethylsilyl)methyl group; as Lewis base, an ether such as dimethyl ether, diethyl ether, tetrahydrofuran and the like; a thioether such as tetrahydrothiophene, ester such as ethyl benzoate and the like; nitrile such as acetonitrile, benzonitrile and the like; amines such as trimethylamine, triethylamine, tributyl amine, N,N-dimethylaniline, pyridine, 2,2'-bipyridine, phenanthroline and the like; phosphines such as triethylphosphine, triphenylphosphine, etc.

Further, there are listed linear unsaturated hydrocarbons such

as ethylene, butadiene, 1-pentene, isoprene, pentadien,  
 1-hexene, derivatives thereof and the like; cyclic unsaturated  
 hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, cycloheptatriene,  
 cyclooctadiene, cyclooctatriene, derivatives thereof and the  
 5 like.

Moreover, For example, the following are mentioned as a bridge  
 by covalent bond of A in the formula (IV): methylene bridge,  
 dimethylmethylene bridge, ethylene bridge, 1,1'-cyclohexylene  
 bridge, dimethylsilylene bridge, dimethylgermylene bridge and  
 10 dimethylstanylene bridge, and the like.

[0026]

As a compound shown in the above general formula (VII),  
 for example, (pentamethylcyclopentadienyl) trimethyl zirconium,  
 (pentamethylcyclopentadienyl) triphenyl zirconium,  
 15 (pentamethylcyclopentadienyl) tribenzyl zirconium,  
 (pentamethylcyclopentadienyl) trichloro zirconium,  
 (pentamethylcyclopentadienyl) trimethoxy zirconium,  
 (cyclopentadienyl) trimethyl zirconium, (cyclopentadienyl)  
 triphenyl zirconium, (cyclopentadienyl) tribenzyl zirconium,  
 20 (cyclopentadienyl) trichloro zirconium, (cyclopentadienyl)  
 trimethoxy zirconium,  
 (cyclopentadienyl) dimethyl(methoxy) zirconium,  
 (methylcyclopentadienyl) trimethyl zirconium,  
 (methylcyclopentadienyl) triphenyl zirconium,  
 25 (methylcyclopentadienyl) tribenzyl zirconium,  
 (methylcyclopentadienyl) trichloro zirconium,  
 (methylcyclopentadienyl) dimethyl(methoxy) zirconium,  
 (dimethyl cyclopentadienyl) trichloro zirconium,  
 (trimethylcyclopentadienyl) trichloro zirconium,  
 30 (trimethylcyclopentadienyl) trimethyl zirconium, (tetramethyl  
 cyclopentadienyl) trichloro zirconium, and the like, and  
 compounds in which zirconium is replaced with titanium or hafnium  
 in these are listed.

[0027]

35 As a compound shown in the above general equation (VIII),  
 there are listed bis(cyclopentadienyl) dimethyl zirconium,



bis(cyclopentadienyl)diphenyl zirconium,  
 bis(cyclopentadienyl)diethyl zirconium,  
 bis(cyclopentadienyl)dibenzyl zirconium,  
 bis(cyclopentadienyl)dimethoxy zirconium, and  
 5 bis(cyclopentadienyl)dichloro zirconium,  
 bis(cyclopentadienyl)dihydrido zirconium,  
 bis(cyclopentadienyl)monochloro monohydride zirconium, bis  
 (methylcyclopentadienyl)dimethyl zirconium, bis  
 (methylcyclopentadienyl)dichloro zirconium, bis  
 10 (methylcyclopentadienyl)dibenzyl zirconium,  
 bis(pentamethylcyclopentadienyl) dimethyl zirconium,  
 bis(pentamethylcyclopentadienyl) dichloro zirconium,  
 bis(pentamethylcyclopentadienyl)chloromethyl zirconium,  
 bis(pentamethylcyclopentadienyl)hydride methyl zirconium,  
 15 (cyclopentadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)dichloro  
 zirconium, etc. and further compounds in which zirconium is  
 replaced with titanium or hafnium in these.

[0028]

As a compound shown in aforesaid general equation (IX), for  
 20 example, ethylenebis(indenyl)dimethyl zirconium,  
 ethylenebis(indenyl)dichloro zirconium,  
 ethylenebis(tetrahydroindenyl) dimethyl zirconium,  
 ethylenebis(tetrahydroindenyl)dichloro zirconium,  
 dimethylsilylenebis(cyclopentadienyl) dimethyl zirconium,  
 25 dimethylsilylenebis(cyclopentadienyl)dichloro zirconium,  
 isopropylidene(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl) dimethyl  
 zirconium,  
 isopropylidene(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)dimethyl  
 zirconium, [phenyl(methyl)(methylene)(9-  
 30 fluorenyl)(cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, ethylene)(9-  
 fluorenyl)(cyclopentadienyl) dimethyl zirconium,  
 cyclohexalidene(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)dimethyl  
 zirconium, cyclopentylidene(9- fluorenyl)(cyclopentadienyl)  
 dimethyl zirconium,  
 35 cyclobutylidene(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl) dimethyl  
 zirconium, dimethylsilylene(9-

fluorenyl)(cyclopentadienyl )dimethyl zirconium,  
 dimethylsilylenebis(5-trimethyl cyclopentadienyl)dichloro  
 zirconium, dimethylsilylenebis(5-trimethyl  
 cyclopentadienyl)dimethyl zirconium, and the like, further,  
 5 compounds in which zirconium is replaced with titanium or hafnium  
 are listed.

[0029]

Further, as a chemical compound shown in aforesaid general  
 equation (X), for example, tetramethyl zirconium, tetrabenzyl  
 10 zirconium, tetramethoxy zirconium, tetraethoxy zirconium,  
 tetrabutoxy zirconium, tetrachloro zirconium, tetrabromo  
 zirconium, butoxytrichloro zirconium, dibutoxydichloro  
 zirconium, bis(2,5- di-t- butylphenoxy)dimethyl zirconium,  
 bis(2,5- di-t-butylphenoxy)dichloro zirconium, zirconium  
 15 bis(acetylacetonato), etc. and compounds in which zirconium is  
 replaced zirconium with titanium or hafnium are listed.

[0030]

And, as a specific example of vanadium compound, vanadium  
 trichloride, vanadyl trichloride, vanadium triacetylacetonate,  
 20 vanadium tetrachloride, vanadium tributoxide, vanadyl  
 dichloride, vanadyl bisacetylacetonate, vanadyl  
 triacetylacetonato, dibenzene vanadium ,dicyclopentadienyl  
 vanadium, dicyclopentadienyl vanadium dichloride,  
 cyclopentadienyl vanadium dichloride, dicyclopentadienyl  
 25 methyl vanadium, etc. are listed.

[0031]

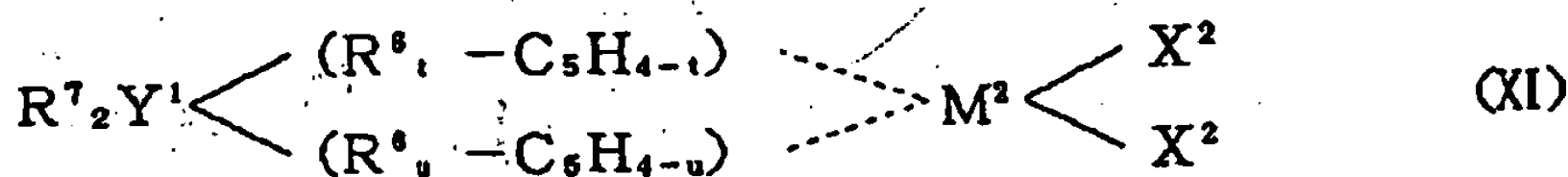
Next, specific examples of chromium compounds include  
 tetramethyl chromium, tetra(t-butoxy)chromium,  
 bis(cyclopentadienyl)chromium, hydride  
 30 tricarbonyl(cyclopentadienyl)chromium,  
 hexacarbonyl(cyclopentadienyl)chromium, bis(benzene)  
 chromium, tricarbonyltris(phospholictriphenyl) chromium,  
 tris(allyl) chromium, triphenyltris(tetrahydrofran) chromium,  
 tris(acetylacetonate) cromium, and the like.

35 In addition, in the aforesaid general equation (VIII), It  
 is possible to suitably use the 4 Group transition metal compound

having, as a ligand, a multi-coordination compound in which 2 of non-substituted or substitution conjugated cyclopentadienyl group (however, at least one is a substituted cyclopentadienyl group) combine through the element of the 14 Group of the periodic Table to each other. As such compound, for example, it is possible to list compounds represented by the general formula (XI) or the derivative thereof.

[0032]

[Chemical formula 8]



[0033]

Y<sup>1</sup> in aforesaid general formula (XI) represent a carbon, silicon, germanium or tin atom, R<sup>6</sup><sub>t</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4-t</sub> and R<sup>6</sup><sub>u</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4-u</sub> respectively represent a substituted cyclopentadienyl group, and t and u respectively show an integer of 1~4. Herein, R<sup>6</sup> represents hydrogen atom and silyl group or hydrocarbon group and may be the same to each other or different. Further, R<sup>8</sup> exists on at least one next carbon of a carbon bonded to Y<sup>1</sup> in at least one cyclopentadienyl group. R<sup>8</sup> shows a hydrogen atom, alkyl group of 1~20 carbon atoms or aryl group of 6~20 carbon atoms, alkyl aryl group or arylalkyl unit. M<sup>2</sup> shows titanium, zirconium or hafnium atom, and X<sup>2</sup> shows a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group of 1~20 carbon atoms, aryl group of 6~20 carbon atoms, alkyl aryl group arylalkyl group or alkoxy group of 1~20 carbon atoms. X<sup>2</sup> may be the same or different each other and R<sup>10</sup> may be also the same or different each other.

[0034]

As the substituted cyclopentadienyl group in the general formula (VI), for example, methyl cyclopentadienyl group, ethyl cyclopentadienyl group, isopropylcyclopentadienyl group, 1,2-dimethyl cyclopentadienyl group, 1,3-dimethyl

cyclopentadienyl group, 1,2,3- trimethyl cyclopentadienyl group, 1,2,4- trimethyl cyclopentadienyl group, etc. are listed. As specific examples of  $X^2$ , besides hydrogen atom, halogen atom such as fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom; an alkyl group of 1~20 carbon atoms such as a methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n- butyl group, octyl and 2-ethylhexyl group; an alkoxyl group of 1~20 carbon atoms such as methoxy, ethoxy, propoxy group, butoxy group and phenoxy group; an aryl, alkyl aryl or arylalkyl group of 6 ~20 carbon atoms such as a phenyl group, tolyl group, xylyl group, benzyl group, etc. are listed. As specific examples, methyl group, ethyl group, phenyl group, tolyl group, xylyl group, benzyl group, etc. are listed.

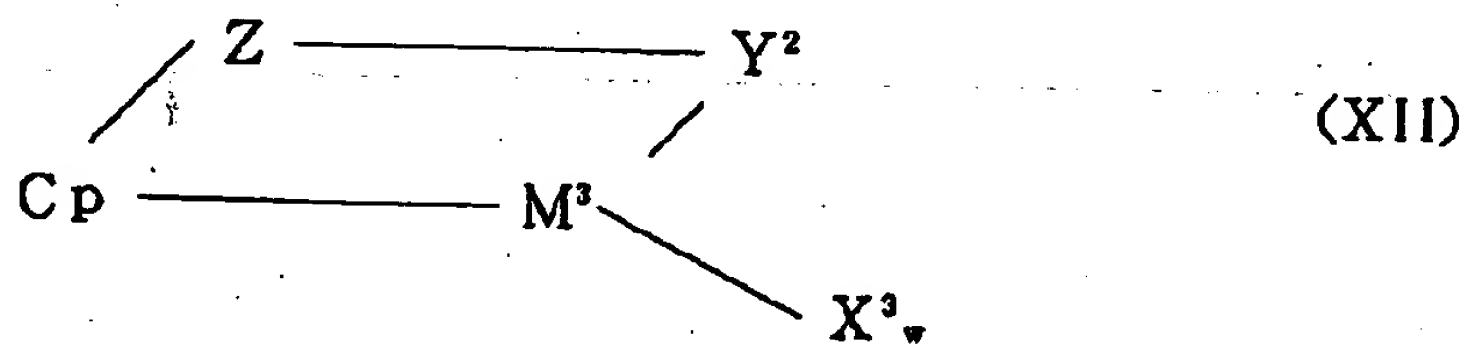
[0035]

As specific examples of compounds shown in the general formula (X) above, dimethylsilylene bis(2,3,5- trimethyl cyclopentadienyl)zirconium dichloride, dimethylsilylene bis(2,3,5- trimethyl cyclopentadienyl)titanium dichloride, dimethylsilylene bis(2,3,5- trimethyl cyclopentadienyl)hafnium dichloride, etc. are listed. In addition, the compound shown in the general formula (VII) is also included. In the compounds of the general formula (XII),

[0036]

[Chemical formula 9]

25



30

[0037]

Cp shows cyclic unsaturated hydrocarbon groups such as acyclopentadienyl group, substituted cyclopentadienyl group, indenyl, substituted indenyl, tetrahydroindenyl, substituted tetrahydroindenyl and fluorenyl groups, substituted fluorenyl

group and the like, or linear unsaturated hydrocarbon groups. M<sup>3</sup> shows titanium, zirconium or hafnium atom, and it X<sup>3</sup> shows a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group of 1~20 carbon atoms and an aryl, alkyl aryl, arylalkyl group of 6~20 carbon atoms, or an alkoxy group of 1~20 carbon atoms. Z is SiR<sup>11</sup><sub>2</sub> CR<sup>11</sup><sub>2</sub> SiR<sup>11</sup><sub>2</sub> SiR<sup>11</sup><sub>2</sub> CR<sup>11</sup><sub>2</sub> CR<sup>11</sup><sub>2</sub> CR<sup>11</sup><sub>2</sub> CR<sup>11</sup><sub>2</sub> CR<sup>11</sup><sub>2</sub> CR<sup>11</sup>=CR<sup>11</sup>, CR<sup>11</sup><sub>2</sub> SiR<sup>11</sup><sub>2</sub> or GeR<sup>11</sup><sub>2</sub>, and Y<sup>2</sup> shows -N(R<sup>12</sup>) -, -O-, -S- or -P(R<sup>12</sup>)-.

R<sup>11</sup> described above is a group selected from a hydrogen atom, an alkyl, aryl, silyl, halogenated alkyl, halogenated aryl group having up to 20 non-hydrogen atoms, and combinations thereof. R<sup>12</sup> is an alkyl group 1~10 carbon atoms or aryl group 6~10 carbon atoms, or it may form a condensed ring system of at least one R<sup>11</sup> with up to 30 non-hydrogen atoms. W shows 1 or 2.

[ 0038 ]

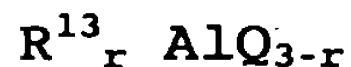
As specific examples of compounds represented by the general formula(VII), (tertiary butyl amide)(tetramethyl -  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyl zirconium dichloride; (tertiary butyl amide)(tetramethyl -  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyl titanium dichloride; (methyl amide) (tetramethyl-  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyl zirconium dichloride; (methyl amide) (tetramethyl-  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyl titanium dichloride; (ethyl amide)(tetramethyl-  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-methylene titanium dichloride; (tertiary butyl amide)dimethyl(tetramethyl -  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)silane titanium dichloride; (tertiary butyl amide)dimethyl (tetramethyl -  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-silane zirconium dibenzyl; (benzyl amide)dimethyl-(tetramethyl-  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)silane titanium dichloride; (phenylphosphide)dimethyl (tetramethyl -  $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-silane zirconium dibenzyl; and the like are listed.

[ 0039 ]

The second polymerization catalyst proposed in the present application is composed of the transition metal compound(A



component), the novel aluminum compound(B component) and the organoaluminum compound (C component). As the organoaluminum compound, compounds represented by the general formula (VIII):



- 5 (R<sup>13</sup> shows an alkyl group of 1~10 carbon atoms, and Q shows hydrogen atom, alkoxy group of 1~20 carbon number, aryl group of 6~20 carbon atoms or halogen atom, , and r is an integer of 1~3), are used.

[0040]

- 10 Specific examples of the compound shown in (VIII), include trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropylaluminum, triisobutylaluminum, dimethylaluminum chloride, diethylaluminum chloride, methylaluminum dichloride, ethylaluminum dichloride dimethylaluminum fluoride,  
15 diisobutylaluminum hydride, diethylaluminum hydrides, ethylaluminum sesquichloride, etc. These may be used alone or a combination of two or more.

[0041]

- Next, used ratios of respective catalyst components are  
20 explained. When the transition metal compound(A) and (B) the aluminum compound are used as the catalyst components, (A): (B) is preferably 1:1~1:5000, and more preferably 1:1~1:1000. But, it is especially preferably 1:1~1:600 in viewpoint of activity, economical efficiency, after-treatment. When (A) and (B) and  
25 (C) organoaluminum compound are used as a catalyst component, (A) : (B) is preferably the above-described range and (A) : (C) is preferably 1:1~1:10000, more preferably 1:5~1:2000, and most preferably 1:10~1:1000.

[0042]

- 30 In the present invention, at least one of the catalyst components can be supported on the proper carrier for use. The carrier is not especially restricted and any one of inorganic oxide carriers, inorganic carriers other than them and organic carriers can be used, but especially, inorganic oxide carriers or inorganic  
35 carriers other than them are desirable. Specific examples include SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO,

BaO, ThO<sub>2</sub> and mixtures thereof, for example, silica alumina, zeolite, ferrite, grass fiber, smectites, etc.

Among these, especially, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are desirable. Still, the above inorganic oxide carriers may contain carbonate and  
5 nitrate, sulfates, etc. in small amount.

In the meantime, as carriers other than the above-described carriers, there can be listed a magnesium compound indicated by the general formula  $Mg R^{14}_x X^4_y$  and complex salt thereof, represented by MgCl<sub>2</sub>, Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, etc. Herein, R<sup>14</sup> are an alkyl  
10 group of 1~20 carbons, alkoxy group of 1~20 carbons or aryl group of 6~20 carbons, X<sup>4</sup> shows a halogen atom or alkyl group of 1~20 carbons and x is an integer of 0~2, and y is an integer of 0~2, and x+y=2. Each R<sup>14</sup> and each X<sup>4</sup> may be the same or different. When the carrier is used in this invention, suitable carriers  
15 are MgCl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.. And, as the organic carriers, polymers such as polystyrene, polyethylene, polypropylene, substituted polystyrene, polyarylate and the like, starch, carbon, etc. are listed.

[0043]

20 And, though the property of the carrier is different by the kind and manufacturing method, and the average particle size is usual 1~300 μm, and it is suitably 10~200 μm, and it is more suitably 20~100 μm. When the particle size is too small, fine powder increases, and when the particle size is reversely  
25 too large, the bulk density lowers and it cause to the blockage of the hopper. And, the specific surface area of the carrier is usually 1~1000m<sup>2</sup>/g, and it is suitably 50~500m<sup>2</sup>/g, and micro pore volume is usually 0.1~5cm<sup>3</sup>/g, and it is suitably 0.3~3cm<sup>3</sup>/g. The catalytic activity may lower, when any of  
30 specific surface area or micro pore volume deviates from the above range. Still, for example, it is possible to determine the specific surface area and micro pore volume from the volume of the nitrogen gas adsorbed according to a BET method (see Journal of the American Chemical Society, Vol.60, page 309(1983)). In  
35 addition, it is desirable that it is used by calcining the above carrier at usually 150~1000°C and preferably 200~800°C.

[0044]

When the catalyst component is supported on the carrier, it is desirable that in case in which the catalyst consists of (A) transition metal compound and (B) aluminum compound, at least one of (A) and (B), and preferably both of them carrier are supported, and in case in which the catalyst consists of (A) transition metal compound, (B) aluminum compound and (C)organoaluminum compound, at least one of them, preferably all of them are supported on the carrier. The method of supporting at least one of (A) component, (B) component and (C) component on the carrier is not limited, for example, there can be illustrated;

① a method of mixing at least one of (A) component, (B) component and (C) component with a carrier,

② a method of treating a carrier with (C) component (when the (C) component is not used, it is treated with a halogen-containing silicon compound), and thereafter mixing with at least one of (A) component and (B) component in an inert solvent,

③ a method of reacting a carrier with (A) component and/or (B) component and (C) component (when the (C) component is not used, it is used a silicon compound),

④ a method of supporting (A) component or (B) component on a carrier, and then mixing (B) component or (A) component,

⑤ a method of mixing a contact reaction product of (A) component and (B) component with a carrier, and

⑥ a method of coexisting a carrier in the contact reaction of (A) component with (B) component, and the like. In addition, (C) component can be also added in reaction or mixing of ④,

⑤ and ⑥ described above.

[0045]

Thus obtained supported or not supported catalyst may be used after removing the solvent used in preparation to take out as a solid or as it is without doing solvent for the polymerization.

And, it is possible to form the catalyst by carrying out other support operation of (A) component and (B) component to the carrier at least in the polymerization system, in this invention.

For example, a method in which at least (A) component and (B) component and a carrier, and further optionally the aforesaid (C) component are added, an olefin such as the ethylene is added under normal pressure  $\sim 20\text{kg/cm}^2$ , and prepolymerization is carried out at  $-20\sim 200^\circ\text{C}$  for about 1 minute  $\sim$  2 hour to form catalyst particles is used.

[0046]

Next, preferable used ratios of each component and carrier are described. When the (A), (B) and (C) components supported on the carrier are used, the used ratios of the respective components to the carrier are suitably  $1:5\sim 1:10000$ , and more suitably  $1:10\sim 1:500$ . The activity may lower, when the use proportion of (A), (B) or (C) component to the carrier deviates from the above range. The average particle size of the catalyst for the polymerization of this invention supported and prepared by like this method, is usually  $2\sim 200\ \mu\text{m}$ , suitably  $10\sim 150\ \mu\text{m}$ , and especially suitably  $20\sim 100\ \mu\text{m}$ , and the specific surface area usually  $20\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ , and suitably  $50\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ . The polymer fine powder may increase, when the average particle size is under  $2\ \mu\text{m}$ . The polymer large particles may increase, when  $200\ \mu\text{m}$  are exceeded. The activity may lower, when the specific surface area is under  $20\text{m}^2/\text{g}$ , and the polymeric bulk density may lower, when  $1000\text{m}^2/\text{g}$  is exceeded. It is possible to obtain a polymer with the particle size distribution which it is excellent with the bulk density of the industrially advantageous range by supporting on the carrier.

[0047]

According to this invention, it is possible that homopolymerization of an olefin, or copolymerization of an olefin with another olefin or another monomer (namely, copolymerization of mutually different olefins, copolymerization of an olefin with another monomer, or copolymerization of mutually different olefins with another monomer) can be suitably carried out. The olefins are not especially limited, but  $\alpha$ -olefins of the 2  $\sim 20$  carbons are desirable. As this  $\alpha$ -olefin, it is possible to illustrate, for example, ethylene, propylene, 1-butene,

3-methyl-1-butene, 1-pentenes, 1-hexenes, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosen, etc.. The other olefin described above may be selected from the above olefins.

5 [0048]

In this invention, the olefin may be used alone or in combination of two or more. In the case of the copolymerization of the olefin over two kinds, When copolymerization of two or more olefins are carried out, an arbitrary combination of the  
10 above olefins is possible.

For example, when propylene and ethylene or ethylene and an  $\alpha$ -olefin of the 3~10 carbons are copolymerized, the used proportion, namely copolymerization ratio (molar ratio) of propylene to ethylene, or ethylene to  $\alpha$ -olefin is suitably  
15 selected within usually 99.9:0.1~0.1:99.9 and preferably 99.5:0.5~75.0:25.0. And, in this invention, the above olefin and another monomer may be polymerized, as a monomer used in this case, vinyl aromatic compounds such as styrene, p-methylstyrene, isopropyl styrene, t-butylstyrene; linear  
20 dienes such as butadiene, isoprene, 1,5-hexadiene; cyclic diolefins such as norbornene, 1,4,5,8-di-methano-1,2,3,4,4a, 5,8,8a-octahydronaphthalene, 2-norbornene; cyclic diolefin such as norbornadiene, 5-ethylidene norbornene, 5-vinyl norbornene, dicyclopentadiene; unsaturated ester such as methyl  
25 methacrylate, ethyl acrylate; lactones such as  $\beta$ -propiolactone,  $\beta$ -butyrolactone,  $\gamma$ -butyrolactone; lactam such as  $\epsilon$ -caprolactam, the  $\delta$ -valerolactam; epoxides such as epoxypropane, 1,2-epoxybutane; and the like are listed. Still, the polymerization catalyst of this invention is possible not  
30 only that it uses it for the polymerization of aforesaid olefin but also that it also uses it for the polymerization except for olefin.

[0049]

Though the polymerization method may use either methods such  
35 as slurry polymerization method, vapor phase polymerization, bulk polymerization and solution polymerization method,



suspension polymerization method without especially limiting in this invention, especially slurry polymerization method, and vapor phase polymerization method are desirable. On the polymerization condition, polymerization temperature is usual  
5 -100~250°C, and it is suitably -50~230°C, and it is more suitably 0~200°C. And, the raw material monomer/the above (A) component (molar ratio) is suitably 1~10<sup>8</sup>, especially 100~10<sup>5</sup>. In addition, polymerization time is usually 5 minute ~ 10 hours, reaction pressure is suitably normal pressure~200kg/cm<sup>2</sup>G, and  
10 suitably normal pressure~100kg/cm<sup>2</sup>G. As an adjustment method of molecular weight of polymer, there are selection of kinds of catalyst components and used amounts, and polymerization temperature, further polymerization in the presence of hydrogen, and the like.

15 For example, it is possible to use an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene, xylene, ethylbenzene; alicyclic hydrocarbon such as cyclopentane, cyclohexane, methylcyclohexane; aliphatic hydrocarbon such as pentane, hexane, octane; halogenated hydrocarbon such as chloroform,  
20 dichloro-methane, etc.. These solvents may be used alone or in combination of two kinds or more. And, monomers such as the  $\alpha$ -olefin may be used as a solvent. Still, it is possible to do in absence of solvent by the polymerization method. The molecular weight of thus obtained polymer is not particularly  
25 limited, and especially, the limiting viscosity  $[\eta]$  (measured in 135°C decalin) is 0.1 deciliter/g or more, preferably 0.2 ~20 deciliter/g, and more preferably 0.3~15 deciliter/g.

[0050]

In the this invention, a pre-polymerization can be conducted  
30 using the above-described catalyst. The pre-polymerization can be carried out by, for example, contacting a small amount of an olefin, but the method is not particularly limited, and well-known methods can be adopted.

The olefin used in the pre-polymerization is not particularly  
35 limited, and olefins similar with the above-described those, for example, ethylene, an  $\alpha$ -olefin of 3-20 carbons or a mixture

thereof is listed, but it is advantageous to use the same olefin as that used in polymerization. And, the pre-polymerization temperature it is usually  $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ , and it is suitably  $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ , and it is more suitably  $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ . In the

5 pre-polymerization, it is possible to use an inert hydrocarbos, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, monomers, etc. as a solvent. Among these, an aliphatic hydrocarbon is especially preferable. And, the pre-polymerization may be conducted in the absence of a solvent. In the pre-polymerization, 10 it is desirable that the conditions are adjusted so that the limiting viscosity  $[\eta]$  (it is measured in the  $135^{\circ}\text{C}$  decalin) of the pre-polymerization product becomes 0.2 deciliter/g, especially 0.5 deciliter/g, and the quantity of the pre-polymerization product becomes 1~10000g, especially 10 15 ~1000g per 1 millimole of a transition metal in the catalyst. [0051]

The present invention is explained using Examples.

[EXAMPLE]

Example 1

20 [Preparation of aluminum compound (I)] methylaluminoxane 1.6g (polymerization degree  $n=25$ ) (aluminum atom conversion 27.2 millimoles) was dissolved in toluene of 100 milliliters. On the other hand, pentafluorophenol of 5.0g ( 27.2 millimoles) was dissolved in toluene of 80 milliliters and the toluene solution 25 of methylaluminoxane was added there dropwise at  $0^{\circ}\text{C}$ . After completion of the dropwise addition, they were reacted at room temperature for 24 hours. After the reaction was finished, a reaction product was washed with toluene, dried to obtain a solid component of a whitish brown aluminumoxy compound (I) of 5.8g.

30 The chemical shift of  $^{27}\text{Al}$ -NMR is appeared by substitution of a part of methyl groups with another groups by treating methylaluminoxane with pentafluorophenol, and it is observed that the chemical shift was shifted to high magnetic field side in after the treatment compared with in before the treatment, 35 therefore, it can be understood that the reaction mentioned above occurred.

[0052]

## [Polymerization]

Dehydrated toluene of 400 milliliters, trimethyl aluminum of 0.4 millimoles, dimethylsilylene(2,4dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride of 2.0 micromoles and the aluminumoxy compound(I) of 0.1 millimoles were charged into a stainless autoclave of the 1 liter in this order. Polymerization was carried out under propylene pressure of 3.0kg/cm<sup>2</sup> at a polymerization temperature of 50°C for 30 minutes, thereafter polymerization mixture was washed with hydrochloric acid/methanol solution for de-ashing, and dried at 70°C for 2 hour under reduced pressure. This result is shown in Table 1.

The measuring condition of each of physical properties is as follows, and Measurements of Examples and Comparative Examples were carried out under the same condition:

(a) (mmmm) %: According to <sup>13</sup>C-NMR,

Apparatus: JEOL GX-270

Mesuring conditions: 100 MHz, 120°C

Solvent: 1,2,4-trichlorobenzene/d<sub>6</sub>-benzene mixed solvent

(b) Mw and Mn: According to GPC

Apparatus: manufactured by Waters Co., Ltd., ALC/GPC 150C

Column: manufactured by Tosoh Co., Ltd. HM+GMH6×2

Solvent : 1,2,4-trichlorobenzenbe

Temperature: 135 °C

(c) Melting point(T<sub>m</sub>): According to DSC

Heating rate: 10°C/minutes

(d) [η]:Solvent; decalin, 135°C

[0053]

## Comparative Example 1

## [Polymerization]

A polymer was produced in the same manner as in Example 1 except conditions described in Table 1. This result is shown in Table 1.

[0054]

Example 2

[Polymerization]

A polymer was produced in the same manner as in Example 1 except conditions described in Table 1. This result is shown in Table 1.

[0055]

Example 3

[Preparation of Aluminumoxy compound (II)]

Isobutylaluminixane(n=25) of 1.24g (aluminum atom conversion) was dissolved in toluene of 100 milliliters. On the other hand, pentafluorophenol of 2.06g( 12.4 millimoles) was dissolved in toluene of 80 milliliters, and this solution was added to the above-mentioned toluene solution of methylaluminoxane dropwise at 0°C. After completion of the dropwise addition, they were reacted at room temperature for 24 hours. After the reaction was finished, a reaction product was washed with toluene, dried to obtain a solid component of a white aluminumoxy compound (II) of 2.04g.

[Polymerization]

A polymer was produced in the same manner as in Example 1 except conditions described in Table 1. This result is shown in Table 1.

[0056]

Comparative Example 2

[Polymerization]

A polymer was produced in the same manner as in Example 1 except conditions described in Table 1. This result is shown in Table 1.

[0057]

Example 4

[Preparation of Aluminumoxy compound (III)]

Methylaluminixane of 1.5g (aluminum atom conversion 25.0 millimoles) was dissolved in toluene of 100 milliliters. On the other hand, pentachlorophenol of 7.0g( 25 millimoles) was dissolved in toluene of 80 milliliters, and this solution was added to the above-mentioned toluene solution of

methyldaluminioxane dropwise at 0°C. After completion of the dropwise addition, they were reacted at room temperature for 24 hours. After the reaction was finished, a reaction product was washed with toluene, dried to obtain a solid component of a white aluminumoxy compound (III) of 7.0g.

[Polymerization]

A polymer was produced in the same manner as in Example 1 except conditions described in Table 1. This result is shown in Table 1.

[0058]

Example 5

[Preparation of Aluminumoxy compound (IV)]

Methyldaluminixane(n=25) of 1.29g (aluminum atom conversion; 22 millimoles) was dissolved in toluene of 100 milliliters. On the other hand, pentafluorophenol of 2.04g(11.0 millimoles) was dissolved in toluene of 80 milliliters, and this solution was added to the above-mentioned toluene solution of methyldaluminioxane dropwise at 0°C. After completion of the dropwise addition, they were reacted at room temperature for 24 hours. After the reaction was finished, a reaction product was washed with toluene, dried to obtain a solid component of a white aluminumoxy compound (IV) of 2.95g.

[Polymerization]

A polymer was produced in the same manner as in Example 1 except conditions described in Table 1. This result is shown in Table 1.

[0059]

Examples 6-10 and 12-14 were carried out according to Example 1 and Comparative Example 3 was carried out according to Comparative Example 1, these results are shown in Table 1.

Page 11, left column, line 4 to page 13, right column, bottom line.

[0061]

Example 12

[Preparation of Aluminumoxy compound (VI)]



Methylaluminixane of 1.5g (aluminum atom conversion; 25 millimoles) was dissolved in toluene of 100 milliliters. On the other hand, 3,5-difluorophenol of 3.3g(25.0 millimoles) was dissolved in toluene of 80 milliliters, and this solution was added to the above-mentioned toluene solution of methylaluminumoxane dropwise at 0°C. After completion of the dropwise addition, they were reacted at room temperature for 24 hours. After the reaction was finished, a reaction product was washed with toluene, dried to obtain a solid component of a whitish brown aluminumoxy compound (IV) of 3.5g.

[Polymerization]

A polymer was produced in the same manner as in Example 1 except conditions described in Table 1. This result is shown in Table 1.

[0062]

[Table 1]

Table 1

Component	(A) ( $\mu$ mol)	(B) ( $\mu$ mol) Kind	(C) (mmol)
Example 1	Me <sub>2</sub> SiCP'ZrCl <sub>2</sub> 2.0	PFPAO I (Modified MAO) 0.4	TMA 0.4
Comparative Example 1	Me <sub>2</sub> SiCP'ZrCl <sub>2</sub> 5.0	MAO - 0.4	TMA 0.4
Example 2	CP <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 5.0	PFPAO I (Modified MAO) 1.0	TMA 0.4
Example 3	Me <sub>2</sub> SiCP'ZrCl <sub>2</sub> 2.0	PFPAO II (Modified iMAO) 0.4	TMA 0.4
Comparative Example 2	Me <sub>2</sub> SiCP'ZrCl <sub>2</sub> 2.0	iBAO - 1.0	TMA 0.4
Example 4	Me <sub>2</sub> SiCP'ZrCl <sub>2</sub> 2.0	PCPAO III (Semi-modified MAO) 0.4	TMA 0.4
Example 5	Me <sub>2</sub> SiCP'ZrCl <sub>2</sub> 2.0	PFPAO IV (Semi-modified MAO) 0.4	TMA 0.4
Example 6	EBIZrCl <sub>2</sub> 2.0	PFPAO I (Semi-modified MAO) 0.4	TMA 0.4
Comparative Example 3	EBIZrCl <sub>2</sub> 2.0	MAO - 2.0	TMA 0.4
Example 7	i-PrFulZrCl <sub>2</sub> 2.0	PFPAO I (Mmodified) 0.4	TMA 0.4
Example 8	MeSiCpMTiCl <sub>2</sub> 5.0	PFPAO I (Mmodified) 1.0	TMA 0.4
Example 9	TBZ 10.0	PFPAO I (Mmodified) 1.0	TMA 0.4
Example 10	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 0.5	PFPAO V (Mmodified dimmer) 0.4	TMA 0.4
Example 11	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> 30.0	PFPAO I (Mmodified) 0.8	TMA 0.4
Example 12	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 1.0	PFPAO I (ASS/Ti=400) 0.4	TMA 0.4
Example 13	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 1.0	PFPAO I (ASS/Ti=200) 0.2	TMA 0.4
Example 14	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 1.0	PFPAO I (ASS/Ti=100) 0.1	TMA 0.4
Example 15	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 1.0	DFPAO VI	TMA 0.4

[0063]

$\text{Me}_2\text{SiCP}'\text{ZrCl}_2$ : Dimethylsilylene(2,4dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride,

$\text{CP}_2\text{ZrCl}_2$ : Bisdicyclopentadienylzirconium dichloride,

5  $\text{EBIZrCl}_2$ : Ethynylidenebisindenyl zirconium dichloride,

$\text{iPrCoFluZrCl}_2$ : isopropylidenecyclopentadienyl-1-fluorenyl zirconium dichloride,

$\text{Me}_2\text{SiCP}'\text{TiCl}_2$ : methylsilylene(methylcyclopentadienyl)titanium dichloride,

10 TBZ: tetrabutoxidezirconium,

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ : biscyclopentadienyl zirconium dichloride,

$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ : biscyclopentadienyl titanium dichloride,

TMA : Trimethylaluminum

MAO: methylaluminoxane,

15 TEA: triethylaluminum,

iBAO: isobutylaluminoxane,

TIBA: triisobutylaluminum,

PFPAO: pentafluorophenolaluminoxane,

PCPAO: pentachlorophenolaluminoxane,

20 DFPAO: 3,5-difluorophenol,

ASS: modified aluminumoxy compound

[Table 2]

Table 1 (continued)

	Solvent amount (ml)	Monomer	Temp. (°C)	Time (min.)	Yield (g)	Activity (kgP/ gMhr)
Example 1	Toluene 400	Propylene 3.0	50	30	91.0	990
Comparative Example 1	Toluene 400	Propylene 3.0	50	120	51.1	56
Example 2	Toluene 400	Propylene 3.0	50	5	41.4	1090
Example 3	Toluene 400	Propylene 3.0	50	30	114.8	252
Comparative Example 2	Toluene 400	ethylene 3.0	70	30	0.0	-

Example 4	Toluene 400	Propylene 3.0	70	30	11.7	256
Example 5	Toluene 400	Propylene 3.0	50	20	131.8	867
Example 6	Toluene 400	Propylene 3.0	50	60	47.0	260
Comparative Example 3	Toluene 400	Propylene 3.0	50	60	32.6	173
Example 7	Toluene 400	Propylene 3.0	20	60	11.0	59
Example 8	Toluene 400	Ethylene 3.0	50	60	20.0	83
Example 9	Toluene 400	Ethylene 3.0	50	60	10.0	10
Example 10	Toluene 360	Ethylene 3.0	80	20	56.5	3700
		1-octene 40 ml	50			
Example 11	Toluene 400	Ethylene 3.0	70	10	37.2	155
Example 12	Toluene 400	Propylene 3.0	70	30	16.8	370
Example 13	Toluene 400	Propylene 3.0	70	30	20.4	470
Example 14	Toluene 400	Propylene 3.0	70	30	17.8	390
Example 15	Toluene 400	Ethylene 3.0	70	30	5.2	220

	(mmmm) %	Meltin g point (°C)	Molecular weight		
			Mw	Mw/Mn	[ $\eta$ ]
Example 1	85.0	139	72,000	1.9	0.98
Comparative Example 1	83.0	135	49,000	2.5	0.69
Example 2	-	-	121,2000	2.3	-
Example 3	96.0	155	67,000	2.2	-
Comparative Example 2	-	-	-	-	-
Example 4	-	136	-	-	4.40
Example 5	95.5	154	53,000	2.5	-
Example 6	84.0	132	25,000	2.0	0.4
Comparative Example 3	84.0	129	17,000	2.3	0.31
Example 7	92.0	148	107,000	1.9	1.70
Example 8	-	-	-	-	13.20
Example 9	-	-	-	-	12.60
Example 10	Density 0.9240 1.26 (mole%)	117.7	91,300	3.5	-
Example 11	-	-	-	-	6.3
Example 12	-	134	-	-	4.56

Example 13	-	135	-	-	4.70
Example 14	-	136	-	-	4.43
Example 15	-	138	-	-	4.31

[0066]

## [Effect of the Invention]

As mentioned above, they succeed to obtain a catalyst system useful in olefin polymerization, namely a highly active catalyst by providing a novel aluminumoxy compound, and it was found that highly stereoregular polyolefin of high molecular weight can be obtained by polymerizing an olefin with this catalyst.

## [Brief Description of Drawing]

[Fig.1]

10 <sup>27</sup>NMR-spectrum of before treatment with pentafluorophenol of methylaluminumoxane in Example 1

[Fig.2]

<sup>27</sup>NMR-spectrum of after treatment in Example 1

15

the novel aluminum compound of the present invention is excellent as one component of the catalyst for polymerization, particularly olefin polymerization in use in combination with a transition metal compound, or the transition metal compound and an organoaluminum, and has large effects on polymerization activity, hightening of molecular weight and molecular weight control in particular.

25



[Brief Description of the Drawing]

[Fig.1]

Fig.1 is a  $^{27}\text{Al}$ -NMR chart of the aluminum compound (III) obtained in Example 3.

5

Fig.1